ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

68. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ACHTUNDSECHZIGSTER BAND

Mit 237 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1931

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 11. März 1931.

Seite

E. Stahel, Über die Zahl und die innere Absorption der Gammastrahlen des Ra D. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1931) 1

W. Heitler und **G. Rumer,** Quantentheorie der chemischen Bindung für mehratomige Moleküle. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 17. Januar 1931) 12

Hans Bartels und **C. H. Nordstrom,** Die strenge Lösung des Harries-Hertzschen Stoßzahlenproblems und ihre Anwendung auf die zur Untersuchung von Ramaneffekten benutzten Anordnungen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1930) 42

Bruno Rossi, Über den Ursprung der durchdringenden Korpuskularstrahlung der Atmosphäre. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1931) 64

Rudolf Matthäi, Einfluß der Wärmevergangenheit auf die ultramikroskopische Solbildung in Salzkristallen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1931) 85

Ig. Tamm und **S. Schubin,** Zur Theorie des Photoeffektes an Metallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1931) 97

P. C. Mahanti, Die Bandenspektren von Zinnoxyd. Teil I. Die Schwingungsanalyse der Blau-Violett-Banden. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930) 114

Marya Kahanowicz und **P. Orecchioni,** Über das Absorptionsspektrum der wässerigen Lösungen der gefärbten Ionen Cu, Cr, Co. (Aus dem Physikalischen Institut der Universität Sassari.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1931) 126

Sigge Björck, Die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlung für die Elemente 11 Na bis 17 Cl mit großer Genauigkeit berechnet auf Grund von Vorstellungen, die an die klassische Theorie anknüpfen. (Eingegangen am 9. Januar 1931) 133

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 20. März 1931.

A. Güntherschulze und **Hans Betz,** Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. I. Die Oxydschicht des Tantals. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931) 145

Seite

A. Güntherschulze und **F. Keller,** Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdruck p. II. Ag, Al, K, Na, Hg in H_2, N_2, Hg und Edelgasen. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931) 162

H. Schüler und **J. E. Keyston,** Über Beziehungen zwischen Mengenverhältnissen der Isotopen und zwischen Kernmomenten bei einigen Elementen. (Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) (Eingegangen am 31. Januar 1931) 174

L. A. Turner, Beitrag zur Bestimmung von Dissoziationsarbeiten aus Prädissoziationsspektren. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 4. Januar 1931) 178

L. Vegard, Die Struktur von festem N_2O_4 bei der Temperatur von flüssiger Luft. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1931) 184

Cornel Lanczos, Zur Intensitätsschwächung der Spektrallinien in hohen elektrischen Feldern. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1931) 204

Hans Fromherz, Optische Beziehung zwischen Alkalihalogenidphosphoren und Komplexsalzlösungen von Blei- und Thallohalogeniden. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1931) 233

G. Mönch, Prüfung zweier Verfahren zur Bestimmung von Kontaktspannungen an Halbleitern. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1931) 244

L. S. Ornstein und **J. Rekveld,** Übergangswahrscheinlichkeit im Ramaneffekt. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 19. Januar 1931) 257

E. Alexander und **A. Faessler,** Eine neue lichtstarke Röntgenröhre für Fluoreszenzerregung. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1931) . . 260

N. R. Sen, Gleichungen der Elektronentheorie und die Diracsche Wellengleichung. (Eingegangen am 18. Dezember 1930) 267

Arthur Edward Ruark, Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Januar 1931) 274

S. Mrozowski, Bemerkungen über die Lebensdauer angeregter Atome und die Hyperfeinstruktur des Quecksilberbogenspektrums. (Eingegangen am 23. Januar 1931) 278

F. Běhounek, Bemerkungen zu der Arbeit von W. Šebesta: Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen. (Eingegangen am 22. Januar 1931) 284

R. D. Kleeman, Nach Quantenbedingungen mögliche Energieumwandlungen. (Eingegangen am 29. November 1930) 286

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 24. März 1931.

W. Ehrenberg und **H. Hönl,** Zur Theorie des elektrischen Kontaktes. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1931) 289

A. v. Hippel, Der Mechanismus des „elektrischen" Durchschlages in festen Isolatoren. II. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1931) 309

Seite

K. F. Herzfeld, Über die Separierbarkeit der Differentialgleichung der Wellenmechanik. (Eingegangen am 3. Februar 1931) 325

Walter Meidinger, Messungen im Bogenspektrum des Rheniums. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1931) 331

W. H. J. Childs und R. Mecke, Intensitätsmessungen in der atmosphärischen Sauerstoffbande λ 7600. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1931) 344

R. Mecke und W. H. J. Childs, Das Atomgewicht des Sauerstoffs. (Mischungsverhältnis der drei Sauerstoffisotopen.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1931) 362

M. J. Druyvesteyn und N. Warmoltz, Photometrie des Neonglimmlichtes. (Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931) . . 378

E. Brody, T. Millner und R. Schmid, Die Verschiebung der relativen Konzentration der paramagnetischen ($^2\Pi_{3/2}$-) und diamagnetischen ($^2\Pi_{1/2}$-) Moleküle in Stickoxydgas. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1931) 395

Karl Przibram, Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. III. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931) 403

Harry Schmidt, Biegung der frei aufliegenden Rechteckplatte mit statischer, rechteckig berandeter Lastverteilung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931) 423

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 7. April 1931.

H. Ludloff, Zur Frage der Nullpunktsentropie des festen Körpers vom Standpunkt der Quantenstatistik. I. Diskussion des experimentellen Materials über die Nullpunktsentropie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Februar 1931) 433

H. Ludloff, Zur Frage der Nullpunktsentropie des festen Körpers vom Standpunkt der Quantenstatistik. II. Die Formeln für die Entropie des festen Körpers in der Fermistatistik. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1931) 446

H. Ludloff, Zur Frage der Nullpunktsentropie des festen Körpers vom Standpunkt der Quantenstatistik. III. Zur prinzipiellen Frage der Mehrfachheit des untersten Energiezustandes. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1931) 460

Elisabeth von Mathes, Zeemaneffekt an Silicium und den Bandenspektren der Erdalkalifluoride. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 11. Februar 1931) 493

Karl Siebertz, Über die Struktur der Anregungsfunktion von Quecksilberlinien. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1931) 505

Seite

V. Fock, Die inneren Freiheitsgrade des Elektrons. (Eingegangen am 5. Februar 1931) 522

U. Dehlinger, Über Umwandlungen von festen Metallphasen. II. Die Allotropie der reinen Metalle. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1931) 535

J. Rekveld, Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1931) 543

J. Fridrichson, Weitere Untersuchungen über die Resonanzstrahlung des Mangandampfes. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1931) 550

Marja Janina Ney, Über den Einfluß der Temperatur auf das Ramanspektrum des Quarzes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Februar 1931) . . 554

Carl Leiss, Über einen neuen Vakuum-Doppelmonochromator für das Gebiet von ungefähr 0,160 bzw. 0,130 μ bis ins Ultrarot. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Februar 1931) 559

Krishnapada Ghosh, Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1930) 566

Sisirendu Gupta, Momenten- und Virialgleichung in der Diracschen Wellenmechanik. (Eingegangen am 8. Januar 1931) 573

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 13. April 1931.

W. Finkelnburg und **W. Weizel,** Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. Der Verlauf seiner Anregungsspannung und seine Deutung. (Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin und dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1931) 577

Max Bareiss, Gibt es eine Anodenzerstäubung? (Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osramgesellschaft.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1931) 585

Ulrich Heine, Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931) 591

K. Hedfeld, Die Bandenspektren der Erdalkalihalogene. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931) 610

M. J. O. Strutt, Die Permeabilität von Eisen, Nickel und Kobalt zwischen 10^6 und 10^7 Hertz. (Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven-Holland.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1931) 632

H. Neufeldt, Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente gemessen mit dem Elektronenzählrohr. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1931) 659

Seite

B. Trumpy, Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. IV. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1931) 675

Frank Matossi und **Hubert Aderhold,** Der Ramaneffekt einiger Schwefelverbindungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1931) 683

W. Alexandrow, Über die Struktur der Feldgleichungen der Materiewellen. (Eingegangen am 16. Februar 1931) 696

M. Saha und **A. C. Banerji,** Über die Verteilung der Intensität unter die Feinstrukturkomponenten der Serienlinien des Wasserstoffs und des ionisierten Heliums nach der Diracschen Elektronentheorie. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1930) 704

W. Heisenberg, Notiz zur Arbeit des Herrn N. Tunazima: „Zum Ferromagnetismus" 720

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 20. April 1931.

R. Hilsch und **R. W. Pohl,** Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den elektrischen Nachweis des latenten Bildes. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1931) 721

Reinhold Fürth, Untersuchungen über Kontaktpotentiale. III. Zur Theorie der Kontaktpotentiale. (Aus dem Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität in Prag.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1931) 735

S. Frisch, Zur Hyperfeinstruktur in den Spektren von Ca II, Ba II und Tl I. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1931) 758

Clemens Schaefer, Achromatische Interferenzstreifen und Gruppengeschwindigkeit. (Eingegangen am 27. Februar 1931) 764

Clemens Schaefer, Zur Kristallstruktur der Nitrate. (Eingegangen am 27. Februar 1931) 766

Alfred von Engel, Über die Wechselspannungs-Koronaentladung an oxydierten Kupferelektroden. (Mitteilung aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckertwerke.) Mit 3 Abbild. (Eingegangen am 7. März 1931) 768

S. Sambursky, Über die Intensitätsverhältnisse der durch innere elektrische Felder erzwungenen Mehrfachübergänge. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 6. März 1931) 774

J. Weiler, Die Intensitätsverteilung in den Rayleighlinien organischer Flüssigkeiten. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1931) . . . 782

Franz Quittner, Leitfähigkeitsmessungen an verformten und getemperten Steinsalzkristallen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931) 796

Seishi Kikuchi, Zur Theorie des Comptoneffektes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Januar 1931) 803

Seite

W. Alexandrow, Über die allgemein koordinateninvarianten Gleichungen der Wellenmechanik. (Materie und Gravitation.) (Eingegangen am 26. Februar 1931) 813

W. B. Nottingham, Intensitätsmessungen im Kupferbogen. (Erwiderung zur gleichnamigen Bemerkung der Herren L. S. Ornstein und D. Vermeulen.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1931) 824

V. A. Bailey, Die Theorien von G. Hertz über die Bewegungen langsamer Elektronen in Gasen. (Eingegangen am 10. Februar 1931) 834

Autorenregister. 843

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die Zahl und die innere Absorption der Gammastrahlen des RaD.

Von **E. Stahel**, z. Z. in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1931.)

Durch Zählung der vom RaD ausgesandten sekundären β-Strahlen wird gezeigt, daß auf 100 zerfallende Atome mindestens 83 der ausgesandten γ-Strahlquanten innere Absorption erleiden. Da man außerdem weiß, daß auf 100 zerfallende Atome nur etwa drei Quanten das Atom verlassen, ergibt sich die hohe innere Absorptionswahrscheinlichkeit von 96 bis 97%. Als Summe der absorbierten und der das Atom verlassenden γ-Quanten ergibt sich, daß auf 100 zerfallende Atome mindestens 86 γ-Quanten ausgesandt werden. Eine Diskussion der Fehlermöglichkeiten zeigt, daß diese Zahl sehr wahrscheinlich auf 100 aufzurunden ist, so daß also *jedes* zerfallende Atom *ein* γ-Strahlquant aussendet.

1. Einleitung und Problemstellung. In einer vorangehenden Untersuchung* konnte, in Übereinstimmung mit einer Arbeit von S. Bramson**, gezeigt werden, daß auf 100 zerfallende RaD-Atome nur etwa drei γ-Strahlquanten das Atom verlassen. Dies ist natürlich noch nicht die Zahl der vom Kern wirklich ausgesandten γ-Strahlen, da ein Teil der γ-Strahlen im eigenen Atom absorbiert wird. In der Tat kennt man schon seit langem das bei diesem Prozeß entstehende β-Strahl-Linienspektrum (mit Energien zwischen 30000 und 47000 Volt) des RaD, das einer monochromatischen Kern-γ-Linie ($\lambda = 263$ X-E.) zuzuordnen ist***. Neben diesem sekundären Linienspektrum existiert noch ein sehr weiches Kontinuum von β-Strahlen mit Energien kleiner als 20000 Volt, das allgemein als die primäre β-Strahlung des RaD angesehen wird****.

Die Zahl der absorbierten γ-Quanten läßt sich bestimmen, wenn es gelingt, die durch sie angeregten sekundären β-Strahlen zu zählen, denn jedem absorbierten Quant entspricht ein herausgeschleudertes Photoelektron.

---

* E. Stahel u. G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **66**, 741, 1930.

** S. Bramson, ebenda **66**, 721, 1930.

*** L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922; L. F. Curtius, Phys. Rev. **27**, 257, 1926.

**** J. Petrová, ZS. f. Phys. **55**, 628, 1929.

Solche Zählungen der β-Strahlen des Ra D sind bereits mehrfach durchgeführt worden, doch besteht, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, keine gute Übereinstimmung. Allen diesen Versuchen liegt dieselbe Methodik zugrunde: Es werden auf irgendeine Weise die vom Ra D ausgesandten β-Strahlen sowie die α-Strahlen des mit dem Ra D im Gleichgewicht stehenden Poloniums gezählt. Wenn kein Gleichgewicht besteht, wird rechnerisch darauf umgerechnet. Die Zahl der α-Strahlen ist gleich der Zahl der zerfallenden Poloniumatome oder, im Gleichgewicht, auch gleich der Zahl der zerfallenden Ra D-Atome. Andererseits ergibt die β-Strahl-Zählung die Zahl der durch Photoeffekt ausgelösten β-Strahlen und daraus läßt sich die Zahl der *pro Zerfall* vorhandenen β-Strahlen bestimmen.

Als erster hat Kikuchi* direkte Zählungen der β-Strahlen des Ra D mit Hilfe von Wilsonaufnahmen unternommen. Er findet, daß 95% aller Ra D-Atome sekundäre β-Strahlen aussenden. Diese Zahl muß aber mit einiger Reserve aufgefaßt werden, da sie einerseits erst nach ziemlich unsicheren Korrekturen erhalten wurde und da ferner die Art der Auswertung (es werden nur „gute" Platten mit „scharfen" Strahlen benutzt) eine gewisse Willkür in sich schließt, die das Resultat fälschen könnte; außerdem wurden im ganzen nur 136 β-Strahlen beobachtet.

Zu diesen Messungen stehen die Untersuchungen von Feather** im Widerspruch, der mit derselben Methode (Wilsonkammer) Werte findet, die zwischen 52 und 82% liegen, wovon nach Feather sogar nur 43% (in einer anderen Meßserie gar nur 20%) den sekundären Elektronen zuzuschreiben sind.

Nach einer anderen Methode, mit dem Spitzenzähler, hat Riehl*** Messungen angestellt. Seine Untersuchungen bezweckten vor allem (neben einer systematischen Untersuchung, inwieweit Spitzenzähler für quantitative β-Zählungen brauchbar sind), die Zahl der β-Strahlen von Ra E zu bestimmen. Es zeigte sich, daß seine Methode auch geeignet war, die β-Strahlen des Ra D zu messen; da ihm aber keine Ra D-Präparate in „unendlich dünner Schicht" zur Verfügung standen, demzufolge die Absorption der weichen β-Strahlen im Präparat selbst bedeutend war, konnte er nur eine untere Grenze (0,44 β-Strahlen pro Zerfall) angeben.

Da unterdessen von Erbacher und Philipp**** im hiesigen Institut sehr reine Ra D-Präparate hergestellt worden sind, konnten die Riehlschen

---

* S. Kikuchi, Jap. Journ. of Phys. **4**, 143, 1927.
** N. Feather, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 522, 1929.
*** N. Riehl, ZS. f. Phys. **46**, 478, 1928.
**** O. Erbacher u. K. Philipp, ebenda **51**, 309, 1928.

Untersuchungen unter besseren Bedingungen weitergeführt werden. Im folgenden soll über diese Versuche berichtet werden.

2. Versuchsanordnung. Zur Zählung der β-Strahlen wurde ein Spitzenzähler in der Form verwendet, wie er nach Riehls Untersuchungen (l. c.) für quantitative Zählungen geeignet ist. Riehl hat nämlich in dieser grundlegenden Arbeit gezeigt, daß bei genügend hohem Druck im Zähler alle eintretenden β-Teilchen registriert werden. Dieser kritische Druck ist abhängig von der Geschwindigkeit der β-Strahlen und um so höher, je größer dieselbe ist. Die RaE-β-Strahlen z. B. werden erst bei Drucken über 1150 mm Hg quantitativ gezählt, während für RaD schon 7 mm Hg-Druck im Zähler genügen. Diesem experimentellen Befund steht eine neuere Arbeit von C. T. Chase* entgegen, welcher findet, daß seine Spitzenzähler für quantitative Arbeiten nicht brauchbar sind und der vermutet, daß wohl auch bei Riehl, selbst bei Drucken, die größer sind als der kritische Druck, der Zähler nicht auf jeden β-Strahl anspricht.

Diese Einwände scheinen aber aus folgenden Gründen nicht stichhaltig zu sein:

a) Die Zähler, welche Chase verwendet, sind ganz anderer Konstruktion als die Riehlschen, nämlich Zähler, deren ganze vordere Stirnwand strahlendurchlässig ist, während Riehl eine massive Stirnwand mit einer kleinen kreisrunden Öffnung verwendet. Die Resultate der beiden Autoren sind also gar nicht vergleichbar.

b) Der von Chase beobachtete Effekt, daß bei vorgegebenem Druck die langsamen β-Strahlen bei höheren Spannungen schlechter gezählt werden als bei niedrigen, wurde bis jetzt noch von keinem einzigen Forscher bestätigt.

c) Chase glaubt aus den Riehlschen Messungen entnehmen zu können, daß sich bei der Zählung der RaE-β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeit (sukzessive Ablenkung der weicheren Strahlen durch ein Magnetfeld) Unstimmigkeiten ergeben, indem diese Kurven (Teilchenzahl in Funktion des Druckes) geometrisch ähnlich seien, was bedeuten würde, daß die Ausbeute von langsamen Strahlen genau dieselbe Druckabhängigkeit zeigt wie die der schnellen. Diese Konstatierung beruht offensichtlich auf einem Irrtum, denn nach Riehls Zahlen und Kurven (Fig. 4 der Riehlschen Arbeit, S. 494) ergibt sich gerade, daß, je schneller ein Teilchen ist, um so höher der Druck sein muß, damit es sicher gezählt wird.

---

* C. T. Chase, Phys. Rev. **36**, 984, 1930.

Aus diesen Gründen scheinen uns die Einwände von Chase nicht stichhaltig zu sein, und da wir andererseits die Abhängigkeit der Teilchenzahl vom Druck, die Riehl gefunden hat, bestätigen konnten, haben wir wiederum die Spitzenzählermethode verwendet.

Die *Versuchsanordnung* ist aus Fig. 1 ohne weiteres ersichtlich. Wesentlich für die geometrische Anordnung von Präparat und Zähleröffnung ist die Bedingung, daß keine von den Wänden reflektierte Strahlen in den Zähler gelangen können. Durch passende Wahl der Blenden B_1 und B_2 ist diese Bedingung leicht zu erfüllen. Mit Hilfe des Schliffes S können verschiedene Absorptionsfolien F in den Strahlengang gebracht werden.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung des RaD-Präparates verwendet. Einmal mußte darauf geachtet werden, daß das Präparat in unendlich dünner Schicht vorlag, damit die Absorption im Präparat

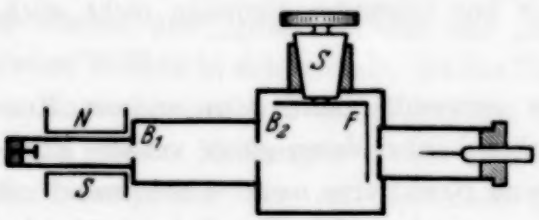


Fig. 1.
Versuchsanordnung.

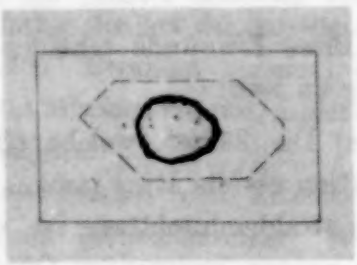


Fig. 2.
Vierfach vergrößerte Autophotographie des Präparats.

selbst zu vernachlässigen war. Ferner mußte als Präparatenträger ein möglichst leichtatomiges Element verwendet werden, dessen Oberfläche aber völlig glatt sein mußte. Schonland* hat nämlich gezeigt, daß, vor allem bei Schwermetallen, durch sogenannte „Rückstreuung" eine Erhöhung der ausgesandten Teilchenzahl beobachtet wird, indem ein Teil der in die Unterlage eindringenden β-Strahlen in die Richtung der Primärstrahlen zurückgelenkt wird. Diese Korrektur beträgt bei Platin 50%, bei Aluminium noch 13%. Um völlig unabhängig von ihr zu sein, wurde als Präparatenträger Kohlenstoff (in Form eines Diamanten) verwendet.

Das RaD war am 23. Juni 1930 von Po und RaE weitgehend (über 99%) befreit und als Chlorid auskristallisiert worden. Anfangs November

---

* B. F. J. Schonland, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 235, 1923; **108**, 187, 1925.

wurde ein Teil des auskristallisierten Ra D in HCl gelöst, dann die sorgfältig gereinigte Oberfläche des Diamanten in die Lösung getaucht, so daß in der Mitte der vorderen Fläche ein kleiner Tropfen Flüssigkeit hängen blieb. Die Flüssigkeit ließ man verdunsten und es blieb ein als schwacher Hauch wahrnehmbarer Belag auf dem Diamanten zurück. Leider zeigte sich aber, daß sich die Substanz beim Trocknen hauptsächlich an den Rändern des Tropfens konzentrierte. Fig. 2 zeigt in vierfacher Vergrößerung die von diesem Niederschlag erhaltene Photographie, welche so hergestellt wurde, daß man die aktivierte Fläche direkt auf eine photographische Platte legte. Der Umriß der vorderen ebenen Fläche des Diamanten, in deren Mitte sich die Substanz befindet, ist in Fig. 2 punktiert eingezeichnet.

Es ist also damit zu rechnen, daß, trotzdem das Gewicht der aktiven Substanz größenordnungsgemäß nur 10^{-4} mg betrug, die β-Strahlen doch eine geringe Absorption erleiden können, da die Substanz im wesentlichen auf eine sehr kleine Fläche konzentriert ist.

Die Zapponlack-Verschlußfolie des Zählers hatte eine Dicke von etwa 0,8 mm Luftäquivalent. Eine solche Folie läßt die α-Strahlen des Po und die β-Strahlen des Ra E vollständig, die sekundären β-Strahlen des Ra D noch zum größten Teil durch, sie hat aber den Vorteil, wie aus den weiter unten angeführten Messungen hervorgeht, die sehr weichen *primären* β-Strahlen des Ra D, welche die zu bestimmende Zahl fälschen würden, völlig zu absorbieren. Durch geeignete Wahl von vorgeschalteten Filtern und durch Einschalten eines passenden Magnetfeldes war es möglich, die Anteile dieser drei Strahlengruppen an den gezählten Teilchen getrennt zu bestimmen. Aus der Zahl der α-Strahlen läßt sich die Zahl der zerfallenden Ra D-Atome berechnen und daraus, durch Vergleich mit den gezählten β-Strahlen des Ra D, die Zahl der pro Zerfall ausgesandten Photoelektronen.

3. Vorversuche und Hilfsmessungen. a) Die ersten Voruntersuchungen bestanden in einer eingehenden Prüfung des Spitzenzählers, der Aufnahme von Sättigungskurven, in Zählungen der α- und β-Teilchen in Funktion des Druckes usw. Die Beschreibung dieser bekannten Versuche kann hier übergangen werden. Erwähnt sei nur, daß wir, in Übereinstimmung mit allen bisherigen Untersuchungen und im Gegensatz zu Chase (l. c.) bei den Zählungen in Funktion der angelegten Spannung, mit zunehmender Spannung nie eine Abnahme der Teilchenzahl, sondern immer zuerst Zunahme und dann Konstanz (Sättigungsbereich) beobachtet haben.

b) Ferner wurde untersucht, wie stark die Zählerfolie die β-Strahlen des Ra D absorbiert, da wir ja deren Gesamtzahl bestimmen wollen. Diese Untersuchung wurde dadurch ermöglicht, daß vor die Zählerfolie eine bzw. zwei weitere Folien derselben Dicke vorgeschaltet und die Abnahme der Teilchenzahl bestimmt wurde. Folgende Tabelle gibt die Resultate der Messungen:

Zahl der vorgeschalteten Folien	0	1	2
Zahl der β-Teilchen pro Minute	30,2	26,7	23,0
Verhältnis		1,13	1,16
Mittel		1,145	

Wenn man also annimmt, daß die Zählerfolie ebenso stark absorbiert wie jede der vorgeschalteten Folien, so ergibt sich, daß 14,5% der Teilchen durch die Zählerfolie am Eintritt in die Kammer verhindert werden. Das ist die richtige Größenordnung, wenn man aus dem Absorptionskoeffizienten dieser β-Strahlung ($\mu_{Al} = 5500\,cm^{-1}$)* und der aus der Interferenzfarbe geschätzten Dicke der Verschlußfolie deren Absorption berechnet. Die experimentelle Bestimmung ist aber sicherer als die Berechnung.

c) Weiter mußte untersucht werden, wie stark die bei den nachfolgenden Messungen verwendeten Al-Folien von 14 und 28 μ die Ra E-β-Strahlung absorbieren. Diese Bestimmung geschieht auf folgende Weise: Es werden die Teilchenzahlen bestimmt, die für die betreffende Folie mit und ohne Magnetfeld gezählt werden. Da die Ra D-Strahlen völlig absorbiert sind, so ist die Differenz der beiden Zahlen gleich der Zahl der Ra E-β-Teilchen. Denn die durch 14 μ Al noch ungeändert hindurchgehenden α-Strahlen werden durch das angelegte Magnetfeld noch gar nicht beeinflußt, während auch die schnellsten β-Strahlen von Ra E abgelenkt werden. Bei 28 μ sind die α-Strahlen völlig absorbiert.

Folgendes waren die Meßresultate:

Dicke des Al-Filters		14 μ	28 μ
Teilchenzahl	ohne Magnet	31,40	8,61
	mit Magnet	25,55	3,30
β-Teilchen des Ra E		5,85	5,31

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, daß 14 μ Al 10% der Ra E-β-Strahlung absorbieren. Da das Ra E selbst nur einen geringen Prozentsatz der Gesamtstrahlung ausmacht, braucht diese Korrektur nicht sehr genau zu sein.

d) Die zur völligen Ablenkung der β-Strahlen nötige Feldstärke wurde durch besondere Meßserien festgestellt, in denen die Teilchenzahl

---

* L. Meitner, Phys. ZS. **16**, 272, 1915

in Funktion des Erregerstromes des Magnets gezählt wurde. Ein Zahlenbeispiel sei im folgenden angeführt:

Strom		Teilchenzahl pro Minute
ohne Magnet	—	34,8
mit Magnet	0,2 Amp.	22,8
	0,8 „	22,9
	1,9 „	22,2
	3,9 „	17,0
	5,0 „	6,6

Wir sehen, daß durch Einschalten des Magnets die Teilchenzahl auf etwa $^2/_5$ sinkt (die β-Strahlen werden abgelenkt!), daß dann über einen ziemlich weiten Bereich der Erregerstromstärke die Teilchenzahl konstant bleibt und daß dann, bei noch größeren Feldern, die Zahl wieder abnimmt, da dann auch die α-Strahlen vom Zähler abgelenkt werden. Eine Stromstärke von 1 Amp., wie sie im folgenden immer gewählt wurde, garantiert also die vollständige Ablenkung der β-Strahlen, ohne daß ein Verlust an α-Strahlen auftritt.

4. Meßergebnisse. Wir wollen im folgenden die Zahl der ohne Vorschaltfolie gezählten α-Teilchen mit α, diejenige der β-Teilchen des RaD und des RaE mit β_1 bzw. β_2 und die Zahl der auch ohne Präparat auftretenden Stöße im Zähler (Restgang) mit R bezeichnen. Für jeden der Meßpunkte wurden dann vier Zahlen Z_i bestimmt, zwischen denen folgender einfacher Zusammenhang besteht:

Ohne Magnet, ohne Folie . . . . . $Z_1 = \alpha + \beta_1 + \beta_2 + R$,
ohne Magnet mit 28 μ-Folie . . . $Z_2 = 0{,}81\,\beta_2 + R$,
mit Magnet, ohne Folie . . . . . $Z_3 = \alpha + R$,
mit Magnet, mit 28 μ-Folie . . . . $Z_4 = R$.

Der Faktor 0,81 in der zweiten Gleichung berücksichtigt die im 28 μ-Al-Filter erfolgte Absorption der RaE-Strahlen (Vorversuch c).

Zur Kontrolle wurden in dem nachstehend ausführlicher dargestellten Meßbeispiel noch zwei weitere Zählungen vorgenommen, nämlich mit

Folie	Magnet	Es wird gezählt	Gezählte Teilchen pro Minute
0	ohne	$Z_1 = \alpha + \beta_1 + \beta_2 + R$	59,6
28 μ Al	ohne	$Z_2 = 0{,}81\,\beta_2 + R$	6,5
0	mit	$Z_3 = \alpha + R$	23,8
28 μ Al	mit	$Z_4 = R$	2,6
14 μ Al	ohne	$Z_5 = \alpha + 0{,}9\,\beta_2 + R$	28,8
14 μ Al	mit	$Z_6 = \alpha + R$	24,1

einer 14 μ-Al-Folie, welche β_1 vollständig, β_2 zu 10% und α gar nicht absorbiert, und endlich eine Messung 14 μ Al + Magnet.

Die Resultate dieser Meßreihe sind in vorstehender Tabelle zusammengestellt:

Aus diesen Zahlen lassen sich nun die einzelnen Komponenten wie folgt errechnen:

Aus Z_4 folgt sofort . . . . . $R = 2{,}6$,
aus Z_3 sodann . . . . . $\alpha = 21{,}2$,
aus Z_2 weiter: $0{,}81 \cdot \beta_2 = 3{,}9$, daher . . . . . $\beta_2 = 4{,}9$,
und schließlich . . $\beta_1 = 59{,}6 - 21{,}2 - 4{,}9 - 2{,}6 = 30{,}9$.

Unter Berücksichtigung der Absorption in der Zählerfolie errechnet sich daraus die Zahl der vom Präparat wirklich ausgesandten Ra D-β-Teilchen zu $\beta_1^0 = 1{,}145 \cdot \beta_1 = 30{,}9 \cdot 1{,}145 = 35{,}4$.

Nun war zur Zeit der Messung (144 Tage nach der Po-Abscheidung) 0,494 der Gleichgewichtsmenge Po vorhanden. Die Zahl der von der Gleichgewichtsmenge Po ausgesandten α-Strahlen ist somit $\alpha^0 = \frac{21{,}2}{0{,}494} = 42{,}9$, welche Zahl auch gleich ist der Zahl der zerfallenden Ra D-Atome. Somit beträgt die Zahl der ausgesandten β-Strahlen pro zerfallendem Ra D-Atom $\frac{35{,}4}{42{,}9} = 0{,}825$.

Nun die Kontrollmessungen: Aus $Z_1 - Z_5$ folgt $\beta_1 + 0{,}1\,\beta_2 = 30{,}9$, d. h. $\beta_1 = 30{,}4$, was mit der aus den Werten Z_1 bis Z_4 gefundenen Zahl 30,9 gut übereinstimmt. Ferner sollte $Z_6 = Z_3$ sein, denn in beiden Fällen sind die β-Strahlen durch das Magnetfeld völlig abgelenkt, es werden also nur α-Strahlen gemessen und diese sollten durch das bei der Bestimmung von Z_6 vorgeschaltete 14 μ-Al-Filter nicht geschwächt werden. In der Tat stimmen die beiden Zahlen $Z_6 = 24{,}1$ und $Z_3 = 23{,}8$ innerhalb der Meßgenauigkeit überein. — Diese beiden Kontrollen sprechen also ebenfalls für die Richtigkeit der Zählungen.

Solche im vorstehenden beschriebene Meßgruppen wurden nun mit demselben Präparat bei verschiedenen Drucken im Zähler gemacht. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In dieselbe sind auch noch die Messungen mit einem zweiten, etwas schwächeren Präparat aufgenommen.

Kolonnen 4, 6, 8 enthalten die aus den gezählten Werten Z_i direkt bestimmten Zahlen α, β_1, β_2, Kolonne 7 berücksichtigt die Absorption der β_1-Teilchen in der Zählerfolie. Kolonne 5 stellt die auf Gleichgewicht des Poloniums mit dem Ra D umgerechnete α-Teilchenzahl dar. Die zur

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Druck im Zähler mm Hg	Alter des Präp. Tage	Gleichgew.-Korrektur für Po C	α-Strahlen des Po pro Min. α	α-Strahlen Gleichgew. $\alpha^0 = \frac{\alpha}{C}$	β-Strahlen des Ra D pro Min. β_1	β-Ra D korrigiert $\beta_1^0 = 1{,}145\,\beta_1$	β-Strahlen des Ra E pro Min. β_2	Zahl der β-Strahlen des Ra D pro Zerfall β_1^0/α^0
40	151	0,512	21,6	42,2	30,4	34,8	1,2	0,825
100	144	0,494	21,2	42,9	30,9	35,4	4,9	0,825
134	150	0,509	22,1	43,4	30,8	35,3	4,4	0,814
200	151	0,512	21,1	41,2	29,8	34,1	6,5	0,828
100	148	0,504	12,4	24,6	18,0	20,6	1,2	0,837
							Mittel:	0,826

Umrechnung notwendigen Korrekturfaktoren, welche aus dem Alter des Präparats berechnet werden, sind in der Kolonne 3 zusammengestellt. Für diese Rechnung sind die folgenden Halbwertszeiten angenommen: Po 140 Tage, Ra D 20 Jahre und Ra E 5,0 Tage. Die letzte Kolonne endlich enthält das Hauptresultat, nämlich die pro Zerfall eines Ra D-Atoms ausgesandte Zahl von β-Strahlen.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich:

a) Die Zahl der gezählten α-Teilchen ist unabhängig vom Druck, wie nach der allgemeinen Kenntnis über die Spitzenzähler zu erwarten ist.

b) Die Zahl β_1, d. h. die β-Strahlen des Ra D, ist ebenfalls konstant innerhalb eines Druckbereichs von 40 bis 200 mm Hg, in Übereinstimmung mit den Messungen von Riehl. Wir schließen daraus, daß diese β-Strahlen *quantitativ* gezählt werden.

c) Als Hauptresultat ergibt sich, daß *die pro Zerfall eines Ra D-Atoms ausgesandte Anzahl von β-Strahlen ebenfalls konstant ist, und zwar im Mittel gleich* 0,83. Das zweite schwächere Präparat ergibt denselben Wert.

5. Diskussion. Aus den im vorstehenden dargestellten Messungen ergibt sich somit, daß auf 100 zerfallende Ra D-Atome 83 sekundäre β-Strahlen ausgesandt werden, daß also 83 Kern-γ-Strahlquanten innere Absorption erleiden. Da andererseits gezeigt wurde, daß nur etwa 3 Quanten das Atom verlassen, so würde das heißen, daß pro 100 zerfallende Atome 86 γ-Strahlen ausgesandt werden.

Gegen dieses Resultat lassen sich folgende Einwände machen: *Erstens* könnte die Zahl zu groß sein, weil neben den sekundären auch primäre β-Strahlen vom Ra D mitgezählt wurden. *Zweitens* könnte der gefundene Wert zu klein sein, weil die β-Strahlen im Präparat selbst, das nicht in unendlich dünner Schicht vorliegt, absorbiert werden.

Der erste Einwand scheint uns widerlegt durch die Absorptionsmessungen mit den Zapponlackfolien (Vorversuch c). Dort haben wir gesehen, daß die erste Folie die Zahl der β-Teilchen um 13%, die zweite Folie dieselbe um 16% vermindert. Die Meßgenauigkeit ist nicht so groß, um zu entscheiden, ob die Differenz dieser beiden Zahlen reell ist. (Wir haben für die Korrekturrechnung deren Mittelwert genommen.) Sicher aber nimmt die erste Folie nicht wesentlich mehr weg als die zweite, was aber der Fall sein müßte, wenn noch ein wesentlicher Anteil an primären, sehr weichen β-Strahlen vorhanden wäre. Auch nach den Messungen von Petrowá (l. c.), nach denen die primären β-Strahlen des Ra D Energien haben, die kleiner sind als 20000 Volt, war dieses Resultat zu erwarten.

Der zweite Einwand, Defizit an gezählten Teilchen infolge Absorption im Präparat selbst, besteht sicher bis zu einem gewissen Grade zu Recht, da, wie ja schon einleitend erwähnt, und durch Fig. 2 deutlich gezeigt wurde, es nicht gelang, völlig homogene Präparatverteilung zu erhalten. Im Gegenteil zeigt eine unter ganz plausiblen Annahmen über die Verteilung der Aktivität durchgeführte Korrekturrechnung, daß größenordnungsgemäß 10% Verlust eintreten können. Doch ist die Rechnung nicht so sicher, daß wir diese Korrektur anwenden wollten, und wir wollen uns mit der Aussage begnügen, daß *mindestens* 83, wahrscheinlich aber noch etwas mehr sekundäre β-Strahlen pro 100 zerfallende Ra D-Atome ausgesandt werden.

Es ist somit außerordentlich wahrscheinlich gemacht, daß *jedes* zerfallende Ra D-Atom einen γ-Strahl aussendet. Von diesen γ-Strahlen erleiden die überwiegende Mehrzahl (96 bis 97%) innere Absorption, und nur der geringe Bruchteil von 3% kommt außerhalb des Atoms zur Wirkung.

So hohe innere Absorptionskoeffizienten wurden bis jetzt bei keinem radioaktiven Zerfall beobachtet (siehe hierüber z. B. die Arbeit von C. D. Ellis und G. H. Aston*); sie weisen auf eine starke „Kopplung" zwischen Kern und Elektronenhülle hin.

Theoretische Berechnungen über die innere Absorption wurden von Swirles** sowie von Fowler*** auf Grund der Quantenmechanik durchgeführt. Doch hat die erstere Autorin die Berechnung für die L-Absorption, und diese kommt hier in Betracht, nur für den Fall $\lambda_\gamma \ll \lambda_K$ durchgeführt. Diese Bedingung trifft bei uns gar nicht zu (es ist ja $\lambda_\gamma > \lambda_K$), so daß die angegebenen Formeln in unserem Falle nicht angewendet werden

* C. D. Ellis u. G. H. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 180, 1930.
** B. Swirles, ebenda **116**, 491, 1927; **121**, 441, 1928.
*** R. H. Fowler, ebenda **129**, 1, 1930.

können. Auch in der Arbeit von Fowler sind die Formeln für die *L*-Absorption nicht angegeben, so daß der direkte Vergleich zwischen Theorie und Experiment vorläufig unterbleiben muß.

Zusammenfassung. Es wird durch direkte Zählung gezeigt, daß die γ-Linie von Ra D ($\lambda = 263$ X-E.) in 100 zerfallenden Atomen 83 Photoelektronen auslöst, welche Zahl sicher eine untere Grenze darstellt. Da aus früheren Arbeiten bekannt ist, daß die Zahl der austretenden γ-Quanten für 100 zerfallende Atome etwa 3 beträgt, so liegt nahe, anzunehmen, daß *jedes zerfallende Atom ein γ-Quant emittiert, die zu 97% im eigenen Atom absorbiert werden.* Selbst wenn nur 86 Quanten pro 100 Atome ausgesandt würden, was sehr unwahrscheinlich ist, und 83 davon im eigenen Atom absorbiert werden, ist die innere Absorption immer noch über 96%.

Wir möchten Fräulein Prof. L. Meitner für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr stetes Interesse am Fortgang derselben unseren herzlichsten Dank aussprechen.

Dem Fonds National de la Recherche Scientifique de Belgique danken wir für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Quantentheorie der chemischen Bindung für mehratomige Moleküle.

Von **W. Heitler** und **G. Rumer** in Göttingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1931.)

Die Wechselwirkung von *mehreren Atomen* wird nach der Methode von Slater, Bloch, Born untersucht. Die Wechselwirkungsenergie ist eine Funktion von *Austauschintegralen*, und zwar treten genau dieselben Austauschintegrale auf, die in der Theorie *zweiatomiger Moleküle* auftreten. Zu je zwei Atomen gibt es ein Austauschintegral, das nur von der Natur dieser Atome und ihrer Entfernung abhängt. Die Energie ergibt sich aus dem Säkularproblem einer Störungsmatrix H_σ (σ = Spinkomponente „nach rechts") (Kap. I). Die Matrix H_σ läßt sich allgemein in Bestandteile $H_{s\sigma}$ *reduzieren*, wo s der Betrag des Gesamtspins ist. Es wird ein Weg zur Reduktion angegeben (Kap. II). Die Ergebnisse sind für eine Reihe von Beispielen in Kap. III zusammengestellt. Das Vorzeichen der Austauschintegrale wird hierbei als bekannt (zweiatomige Moleküle) angesehen. Die Folgerungen der Theorie sind überall in Übereinstimmung mit den chemischen Tatsachen.

Einleitung. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Prinzipien der quantenmechanischen Valenztheorie*, die für zweiatomige Moleküle entwickelt wurde, für *mehratomige* Moleküle fruchtbar zu machen. Diese Prinzipien waren kurz folgende:

Für die Valenzbetätigung eines Atoms ist in erster Linie seine Quantenzahl s (Gesamtspinmoment, $2s+1$ = spektroskopische Multiplizität) maßgebend. Der größte Wert, den $2s$ annehmen kann, ist gleich der Zahl der Leuchtelektronen n, die das Atom besitzt. Die übliche Valenzzahl *gegen Wasserstoff* ist dann $n = 2s$.

Treten zwei Atome, A und B, deren Gesamtbahnimpulse l_a und l_b zunächst beide Null sind (S-Zustände), und deren Spinmomente $s_a = \frac{n_a}{2}$, $s_b = \frac{n_b}{2}$ ($n_a \geq n_b$) seien, in Wechselwirkung, so kann dies auf verschiedene Weise geschehen: s_a und s_b setzen sich richtungsgequantelt zu einem Gesamtspin s zusammen:

$$s = s_a + s_b,\ s_a + s_b - 1, \ldots | s_a - s_b |.$$

Die Wechselwirkungsenergie und folglich also auch das Verhalten der Atome hinsichtlich der Molekülbildung ist für diese Fälle ganz verschieden.

---

* Zusammenfassender Bericht: W. Heitler, Phys. ZS. **31**, 185, 1930.

Die Theorie gab unter gewissen Voraussetzungen, die in § 1 näher präzisiert werden, folgende Energieformel:

$$\varepsilon = J_E + \left[\frac{n_a + n_b}{2} + \left(\frac{n_a - n_b}{2}\right)^2 - s^2 - s\right] J - n_a \sum_{\substack{\text{Paare} \\ \text{von } B}} J_{P_b} - n_b \sum_{\substack{\text{Paare} \\ \text{von } A}} J_{P_a} - 2 \sum_{\substack{\text{Paare} \\ \text{von } A \text{ und } B}} J_{P_a P_b}. \quad (1)$$

Hierin ist J_E die Coulombsche Wechselwirkung der Ladungswolken (einschließlich Kerne) beider Atome, J das *Austauschintegral* (abgekürzt A. I.) zwischen den Leuchtelektronen, J_{Pa} das A. I. zwischen den Leuchtelektronen von B und den Elektronen*paaren* von A usw. Alle diese J hängen nur von der Natur der Atome und ihrem Abstand R ab, insbesondere werden sie exponentiell Null für $R \longrightarrow \infty$.

In einfachen Fällen* wurden die Integrale ausgerechnet. Es ergab sich, daß J_E für nicht zu kleine Entfernungen negativ ist; ferner ist J im wesentlichen stets negativ** und überwiegt für nicht zu kleine Entfernungen J_E stark. Die Wirkung der Elektronenpaare ist vernachlässigbar, wenn diese tiefer liegenden Schalen angehören. (1) führt also dann zur *Molekülbildung*, wenn der *Faktor vor J positiv* ist, andernfalls zur *Abstoßung* der Atome. Insbesondere ist für den kleinsten Wert von $s = \frac{n_a - n_b}{2}$ (Zustand kleinster Multiplizität)

$$\varepsilon = J_E + n_b J \ (\textit{Molekülbildung}),$$

für den größten Wert von $s = \frac{n_a + n_b}{2}$ (größte Multiplizität)

$$\varepsilon = J_E - n_a n_b J \ (\textit{Abstoßung}).$$

Für andere zweiatomige Moleküle ist man zunächst auf Analogieschlüsse angewiesen. Man kann aber rückwärts aus der *Erfahrung* schließen, daß die hier beschriebenen Verhältnisse für fast alle Fälle, für die die Voraussetzungen der Theorie erfüllt sind, zutreffen***: Die stabilen Molekül-

* H_2, Li_2, He_2 ... vgl. M. Delbrück, Ann. d. Phys. **5**, 36, 1930; Proc. Roy. Soc. London **129**, 686, 1930.

** Für sehr großen Abstand fand Delbrück (l. c.) bei Li_2 ein umgekehrtes Zeichen. Hier überwiegt aber schon die Polarisation. Ebenso findet Zeichenumkehr im „Limes" großer Hauptquantenzahlen bei den Edelgasen statt. Wir glauben nicht, daß diese Zeichenumkehr große reale Bedeutung hat, da sonst das chemische Verhalten der Edelgase anders sein müßte. Vgl. das zugleich im Text Gesagte.

*** Noch nicht geklärt sind die Verhältnisse bei den Erdalkalihydriden und -halogeniden. Hier scheint Molekülbildung möglich zu sein, obwohl die Erdalkalien in einem ^1S-Zustand sind. Allerdings wird die Bindung durch Anregung des Erdalkaliatoms zu ^3P wesentlich fester, wie es sein soll.

zustände sind erfahrungsgemäß die der kleinsten Multiplizität (insbesondere ist für gesättigte Moleküle $s = 0$), die Zustände großer Multiplizität geben Abstoßung. Da *in (1)* nur der Faktor *vor* J von s abhängt, ist erwiesen, daß J den *Ausschlag* für die Frage der Molekülbildung gibt*.

Die folgende Theorie mehratomiger Moleküle beruht darauf, daß bei der *Wechselwirkung von mehreren Atomen* keine anderen A. I. vorkommen, als diejenigen, die auch bei der *Wechselwirkung von je zwei* der betrachteten Atome auftreten. Ihr Verlauf wird also im allgemeinen wenigstens grob *bekannt* sein und kann, wenn man will, als *Erfahrungs*tatsache angesehen werden.

Neben der Quantenzahl s können noch andere Eigenschaften der Atome zu Wechselwirkungen führen, die Energiebeträge von der gleichen Größenordnung, wie die hier untersuchten, liefern. So z. B. ein *Bahnimpuls* $l > 0$ (l-Valenz**) oder, wenn beide Atome gleich sind, die *Anregung* eines Atoms. Hier treten noch Energiegrößen auf, die einem *Austausch* von Bahnimpuls bzw. Anregungsenergie entsprechen (analog den A. I., die einem Austausch von Spinimpuls entsprechen). Da wir diese Bindungstypen noch zu wenig beherrschen, soll im folgenden von ihnen nicht die Rede sein.

Charakteristisch für das Mehratomproblem ist, daß die Wechselwirkung durch Angabe von s allein noch nicht bestimmt ist. Vielmehr gibt es im allgemeinen *mehrere Zustände*, die aus den gegebenen Zuständen der Atome hervorgehen und dasselbe s besitzen. Die Zahl der Möglichkeiten folgt aus dem Vektormodell. Sind z. B. A, B, C drei Atome mit $s_a = 1$, $s_b = {}^1/_2$, $s_c = {}^1/_2$, so kann man zuerst B und C zusammensetzen:

$$s_{b,c} = 0, 1.$$

Setzt man dies noch mit A zusammen, so folgt:

$$s = s_a + s_{b,c} \ldots s_a - s_{b,c}$$

oder

$$s = 1, 0, 1, 2.$$

Es gibt also z. B. *zwei Zustände* für $s = 1$.

---

* Auch folgt daraus, daß die Vernachlässigung der Polarisation erlaubt ist, da diese, wenigstens in erster Näherung, nicht von S abhängt. (Natürlich fallen dann die sehr schwach gebundenen Polarisationsmoleküle, wie sie O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **55**, 1, 1929, und H. Kuhn, Die Naturwissensch. **18**, 332, 1930, gefunden haben, nicht unter unsere Betrachtungen.)

** W. Heitler, Die Naturwissensch. **17**, 546, 1929; J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **25**, 668, 1929.

Die Behandlung des Mehrkörperproblems geschah bis vor kurzem mit Hilfe der allgemeinen Frobenius-Schurschen Theorie der Permutationsgruppe. Das Pauliprinzip und die Tatsache des Spins wurde erst nachträglich dadurch berücksichtigt, daß man nur gewisse Lösungen für physikalisch brauchbar erklärte. Gerade die Gültigkeit des Pauliprinzips (Antisymmetrie der vollständigen Eigenfunktion mit Spin) gestattet aber die Permutationsbetrachtungen auf den Spin überzuwälzen, wo sie wesentlich einfacher sind. Diesen Gedanken hat zuerst Dirac* hervorgehoben. Slater**, Bloch***, Born**** haben ihn weiter entwickelt und zu einer praktisch einfach zu handhabenden Methode entwickelt. Born hat (1) auf sehr einfache Weise wiedergewonnen. Wir schließen uns in Kap. I eng an seine Behandlungsweise an.

§ 1. Voraussetzungen und Vernachlässigungen. Die Vernachlässigungen, die wir machen wollen, sind nebst vereinfachenden Voraussetzungen folgende:

1. Wir betrachten nur die erste Näherung des Störungsverfahrens, bei dem die Energie, abgesehen von der Coulombschen Energie der Ladungsverteilung, eine Funktion der *Austauschintegrale* allein ist. Wir vernachlässigen also insbesondere die *Polarisation*.

2. Das Vorzeichen der A. I. ist negativ. Der *Koeffizient* vor einem A. I. in der Energieformel ist für *Anziehung* bzw. *Abstoßung* entscheidend. In allen konkreten Fällen, bei denen von dieser Annahme Gebrauch gemacht wird, ist sie experimentell belegt.

3. Die Atome seien im *S*-Zustand. Die formalen Resultate ändern sich jedoch nicht, wenn *ein* Atom im *P*-Zustand ist und die Atome auf einer Geraden angeordnet sind†. Nur muß das Vorzeichen der A. I. hier besonders diskutiert werden (vgl. § 4).

4. Abgeschlossene Schalen bleiben außer acht. Im allgemeinen seien unter den Leuchtelektronen *keine Elektronenpaare*. Ihr Auftreten wird ebenfalls in jedem Falle besonders diskutiert (vgl. § 4). Die Leuchtelektronen haben also alle parallelen Spin.

5. Wir vernachlässigen die Abänderungen infolge der unvollkommenen Orthogonalität der Atomeigenfunktionen. Dies hat unter anderem zur Folge, daß nur Austausche zwischen je *zwei* Atomen berücksichtigt werden müssen. Dagegen machen wir im allgemeinen keine Voraussetzungen

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **123**, 714, 1929.
** J. C. Slater, Phys. Rev. **34**, 1293, 1929.
*** F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929.
**** M. Born, ebenda **64**, 729, 1930.
† Diese Annahme ist notwendig, damit der Drehimpuls um eine Kernverbindungslinie ein Integral bleibt.

über die Nachbarschaft der Atome; im Gegenteil, die Anordnung soll sich aus der Theorie selbst ergeben.

6. Andere Entartungen, wie *Resonanzentartung* oder das Überschneiden von Termen *gleicher Rasse* (d. i. in jeder Hinsicht gleicher Symmetrieeigenschaften) mögen nicht vorkommen.

7. Magnetische und Spinwechselwirkungen jeglicher Art werden vernachlässigt.

Kap. I. Die Slaterschen Störungsmatrizen.

§ 2. Wechselwirkung von mehreren Atomen. Es seien A, B, C ... Atome mit n_a, n_b, n_c ... Leuchtelektronen. Ihre Eigenfunktionen ohne Spin seien $u_a(1 \ldots n_a)$, $u_b(n_a+1, \ldots n_a+n_b)$ ... Da unter den Leuchtelektronen gemäß § 1, 4 keine Paare sind, sind u_a, u_b ... usw. in ihren Argumenten *antisymmetrisch* und die Atome in Zuständen der Multiplizität u_a+1, u_b+1, ... Ferner seien die Atome in S-Zuständen (Verallgemeinerungen § 4).

Damit die Atomzustände vollständig beschrieben werden, müssen die Atomfunktionen u_a, u_b ... noch durch Spinfunktionen $\varphi_a(\sigma_1 \ldots \sigma_{n_a})$, ... ergänzt werden, wobei σ die Spinvariablen sind, die nur zwei Werte annehmen können. Diese Spinfunktionen können zunächst ganz beliebig sein. Das Pauliprinzip verlangt aber, daß die vollständigen Atomeigenfunktionen bei gleichzeitiger Vertauschung von Koordinaten und Spin antisymmetrisch sind. Die $\varphi_a(\sigma_1 \ldots \sigma_{n_a})$ usw. sind folglich *symmetrisch*.

Eine Spinfunktion von n Spinvariablen kann (bei Vernachlässigung der Spinwechselwirkung) als Produkt von n Faktoren, deren jeder nur von der Spinvariablen *eines* Elektrons abhängt, dargestellt werden. Das einzelne Elektron besitzt zwei entartete Spinfunktionen $\alpha(\sigma)$ und $\beta(\sigma)$, die aufeinander orthogonal und normiert sind:

$$(\alpha\beta) = \sum_{\sigma} \overline{\alpha(\sigma)}\,\beta(\sigma) = 0, \quad (\alpha\alpha) = (\beta\beta) = 1. \tag{2}$$

Ein Produkt für n Elektronen hat z. B. die Form:

$$\alpha(1)\,\alpha(2) \ldots \alpha(r)\,\beta(r+1) \ldots \beta(n).$$

(Wir schreiben einfach i im Argument statt σ_i). Aus jedem derartigen Produkt kann man durch Vertauschung von Argumenten und Linearkombination eine *symmetrische* Spinfunktion φ_r erzeugen. Sie ist nunmehr schon charakterisiert durch die Zahl r der Faktoren α, die in einem Produkt vorkommen. Wir nennen r die Zahl der *„nach rechts gerichteten Spins"*. Offenbar gibt es $n+1$ solche Spinfunktionen ($n_r = 0, \ldots n$) (Multiplizität des Atomzustandes). Normieren wir die Spinfunktionen und be-

zeichnen wir mit P diejenigen Permutationen die zur Symmetrisierung des Produktes nötig sind, — es gibt deren $\binom{n}{r}$, — so ist

$$\varphi_r = \frac{1}{\sqrt{\binom{n}{r}}} \sum_P P \cdot \alpha \cdot (1 \ldots r)\, \beta\, (r+1 \ldots n), \tag{3}$$

wobei die Elektronen, die die Spinfunktion α haben, in eine Klammer hinter α zusammengefaßt sind. Die Orthogonalität (2) sorgt auch dafür, daß die φ_r orthogonal sind:

$$(\varphi_r, \varphi_{r'}) = 0, \quad (\varphi_r \varphi_r) = 1. \tag{2a}$$

Das System der zusammengedachten Atome $A, B, C \ldots$ wird zunächst bei Vernachlässigung ihrer Wechselwirkung durch ein Produkt

$$u_a \varphi_{r_a} u_b \varphi_{r_b} \cdots \tag{4}$$

beschrieben. Mit Slater wollen wir schon an dieser Stelle der Gültigkeit des Pauliprinzips für das Gesamtsystem $(A + B + C + \cdots)$ genügen, indem wir das hingeschriebene Produkt zu einer in allen Elektronen antisymmetrischen Funktion ausbilden.

Es seien Q alle diejenigen Permutationen der Elektronen des Gesamtsystems, bei denen nur Elektronen *verschiedener* Atome vertauscht werden. Deren gibt es $\dfrac{n!}{n_a!\, n_b!\, n_c! \ldots}$, $(n = n_a + n_b + n_c + \cdots)$. η_Q sei ± 1, je nachdem, ob Q eine $\dfrac{\text{gerade}}{\text{ungerade}}$ Permutation ist. Dann ist eine aus (4) entstehende antisymmetrische und normierte Funktion

$$\psi_{r_a r_b \cdots} = \frac{1}{\sqrt{\dfrac{n!}{n_a!\, n_b! \ldots}}} \sum_Q \eta_Q u_a \varphi_{r_a} u_b \varphi_{r_b} \cdots \tag{5}$$

Solche ψ gibt es

$$(n_a + 1)\,(n_b + 1) \ldots,$$

jedes ist charakterisiert durch die Zahlen $r_a, r_b \ldots$, d. h. der in jedem Atom nach rechts gerichteten Spins.

Alle diese Funktionen gehören zum gleichen Eigenwert des Systems, nämlich zur Summe der Atomenergien. Stören sich diese Atome, so hat man in üblicher Weise ein Störungsproblem zu lösen, welches in erster Näherung auf die Hauptachsentransformation der folgenden Säkulargleichung hinausläuft: Ihre Matrixelemente sind:

$$H_{r_a r_b \ldots, r'_a r'_b \ldots} = (\psi_{r'_a r'_b \ldots}, H \psi_{r_a r_b \ldots}) = \int \overline{\psi_{r'_a r'_b \ldots}}\, H \psi_{r_a r_b \ldots} \tag{6}$$

$\int$ bedeutet: Integration über den Koordinatenraum der Elektronen und Summation über die Werte der Spinvariablen. H ist die Wechselwirkungsfunktion der Atome*. Hierbei ist von der Vernachlässigung § 1 (5) (Orthogonalität der Atomfunktionen) Gebrauch gemacht. H enthält die *Spinvariablen nicht.*

§ 3. Bestimmung der Matrixelemente. Die Matrix (6) des vorigen Paragraphen zerfällt. Die Orthogonalität (2a) der Spinfunktionen sorgt nämlich dafür, daß mindestens alle Matrixelemente Null sind, für die

$$r_a + r_b + \cdots \neq r'_a + r'_b + \cdots$$

Wir erhalten folglich je eine Störungsmatrix H_σ für jeden Wert von $r = r_a + r_b + \cdots$, d.h. jeden Wert von σ, der *Komponente des Gesamtspins* nach rechts

$$\sigma = r_a - \frac{n_a}{2} + \cdots = r - \frac{n}{2}.$$

Mit dieser Matrix H_σ beschäftigen wir uns jetzt. Vorher sei noch bemerkt: Das Vektormodell zeigt, daß die Eigenwerte von H_σ alle diejenigen Störungsenergien sind, für die der Wert des Gesamtspins $s \geq \sigma$ ist. Die Eigenwerte von H_σ kommen folglich auch alle genau einmal in $H_{\sigma-1}$ vor. Außer ihnen enthält H_σ aber noch die Eigenwerte für $s = \sigma - 1$**.

Nach (5) und (6) ist das Matrixelement

$$\begin{aligned}
&H_{r_a r_b \ldots, r'_a r'_b \ldots} \\
&= \frac{n_a!\, n_b! \ldots}{n!} \sum_{Q,Q'} \eta_Q \eta_{Q'} (Q u_a u_b \ldots, Q' H u_a u_b \ldots)(Q \varphi_{r_a} \varphi_{r_b} \ldots, Q' \varphi_{r'_a} \varphi_{r'_b} \ldots) \\
&= \frac{n_a!\, n_b! \ldots}{n!} \sum_{Q,Q'} \eta_{Q' Q^{-1}} (u_a u_b \ldots, Q' Q^{-1} H u_a u_b \ldots)(\varphi_{r_a} \varphi_{r_b} \ldots, Q' Q^{-1} \varphi_{r'_a} \varphi_{r'_b} \ldots) \\
&= \sum_Q \eta_Q (u_a u_b \ldots, Q H u_a u_b \ldots)(\varphi_{r_a} \varphi_{r_b} \ldots, Q \varphi_{r'_a} \varphi_{r'_b} \ldots). \qquad (7)
\end{aligned}$$

Der erste Faktor in der Summe von (7)

$$(u_a u_b \ldots, \quad Q H u_a u_b \ldots)$$

---

* H ist nicht symmetrisch in allen Elektronen, sondern wird von den Permutationen Q auch betroffen. $H \psi_{r_a r_b \ldots}$ ist so zu verstehen:

$$\sum_Q \eta_Q Q \cdot H u \quad \varphi_{r_a} u_b \varphi_{r_b} \cdots$$

Q wirkt auf H mit.

** Das Vektormodell ist natürlich keine neue Annahme, sondern eine allgemeine Folge der Quantenmechanik. Vgl. z. B. H. Weyl, Gött. Nachr. 1930.

ist das bekannte *Austauschintegral* (A. I.). Da $u_a, u_b \ldots$ *fast orthogonal** sind und H immer nur die Wechselwirkung zweier Teilchen enthält, so kann man sich näherungsweise auf solche A. I. beschränken, wo Q entweder die Einheit E oder eine *Transposition* T, d. h. Vertauschung von nur zwei Elektronen zweier verschiedener Atome ist. Zu jedem Atompaar gibt es ein A. I., das wir sinngemäß so bezeichnen:

$$(A\,B) = \int u_a u_b\, T_{ab} H u_a u_b. \tag{8}$$

In diesem Integral kommen die anderen u aus Normierungsgründen nicht mehr vor. T_{ab} ist etwa die Vertauschung des ersten Elektrons von A mit dem ersten von B.

$$J_E = \int u_a u_b H u_a u_b$$

ist der Anteil der Coulombschen Wechselwirkung, den das Atompaar $(A\,B)$ hat.

Es ist ferner

$$\eta_E = 1, \quad \eta_T = -1. \tag{9}$$

Es handelt sich jetzt noch darum, den zweiten Faktor $(\varphi_{r_a}\varphi_{r_b}\ldots, Q\varphi_{r'_a}\varphi_{r'_b}\ldots)$ auszurechnen.

a) Diagonalelemente $H_{r_a r_b \ldots, r_a r_b \ldots}$ Nach (3) ist zunächst

$$\varphi_{r_a}\varphi_{r_b}\cdots = \frac{1}{\sqrt{\binom{n_a}{r_a}\binom{n_b}{r_b}\ldots}} \sum_P P\alpha(1\ldots r_a, n_a+1\ldots n_a+r_b,\ldots)\beta(r_a+1\ldots n_a,\ldots)$$

(P sind hier alle Permutationen, die die Elektronen von A unter sich, von B unter sich usw. vertauschen). Folglich wird

$$(\varphi_{r_a}\varphi_{r_b}\ldots, T\varphi_{r_a}\varphi_{r_b}\ldots) = \frac{1}{\binom{n_a}{r_a}\binom{n_b}{r_b}\ldots} \sum_{P,P'}[P\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots)\,TP'\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots)].$$

Die Orthogonalität (2) der Spinfunktionen hat zur Folge, daß rechts nur die Glieder von Null verschieden sind (und zwar dann gleich 1), bei denen in $P\alpha(1\ldots)\beta(r_a+1\ldots)$ genau die *gleichen* Elektronennummern Rechtsspin haben (unter α stehen), wie in $T\cdot P'\alpha(1\ldots)\beta(r_a+1\ldots)$; d. h. $TP'P^{-1}$ muß eine Permutation von solchen Elektronen sein, die in $\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots)$ *parallel gerichteten* Spin haben. Da T nur

* D. h. $\int u_a\,(1\,2\,3\ldots)\,u_b\,(1\,\nu_2\,\nu_3\ldots)\,d\tau_1$ = fast Null.

Elektronen verschiedener Atome vertauscht, P aber nur Elektronen des gleichen Atoms mit *verschiedenem* Spin, muß $P = P'$ sein. Es wird dann — die $\sum_P$ hebt gerade den Normierungsfaktor —

$$(\varphi_{r_a}\varphi_{r_b}\ldots, T\varphi_{r_a}\varphi_{r_b}\ldots)$$
$$= (\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots,\ldots), T\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots,\ldots)), \quad (10)$$

und dies ist *Null oder Eins*, je nachdem ob T *parallele Spins vertauscht oder nicht* *.

Nach (7), (8), (9), (10) folgt somit

$$H_{r_a r_b\ldots, r_a' r_b'\ldots} = J_E - \sum_{T_{||}} (u_a u_b\ldots, T_{||} u_a u_b\ldots) = J_E - \sum_{\substack{\text{alle}\\ \text{Atompaare}}} k_{a_b}(AB)$$
$$= J_E - \sum_{\text{Atompaare}} [r_a r_b + (n_a - r_a)(n_b - r_b)](AB). \quad (11)$$

$T_{||}$ ist eine Transposition von parallelen Spins $k_{ab} = r_a r_b + (n_a - r_a)(n_b - r_b)$ ist die *Zahl der* möglichen Transpositionen von parallelen Spins.

b) Nichtdiagonalelemente $H_{r_a r_b\ldots, r_a', r_b'\ldots}$, $r_a, r_b\ldots \neq r_a', r_b'\ldots$

Der zweite Faktor in der Summe (7) ist

$$(\varphi_{r_a r_b\ldots}, T\varphi_{r' r_b'\ldots}) = \frac{1}{\sqrt{\binom{n_a}{r_a}\binom{n_a}{r_a'}\binom{n_b}{r_b}\binom{n_b}{r_b'}\cdots}}$$
$$\cdot \sum_{P,P'} (P\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots n_a,\ldots)\cdot TP'\alpha(1\ldots r_a',\ldots)\beta(r_a'+1,\ldots)). \quad (12)$$

Auch hier müssen in $P\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots)$ dieselben Elektronennummern Rechtsspins haben, wie in $TP'\alpha(1\ldots r_a'\ldots)\beta(r_a'+1,\ldots)$. Dies ist nur möglich, wenn die gestrichene Verteilung r_a', r_b' aus der ungestrichenen $r_a, r_b\ldots$ durch Vertauschung von zwei *ungleich gerichteten Spins derjenigen* beiden Atome hervorgeht, zwischen denen T eine Transposition ist. Nur eine solche Vertauschung kann durch die Transposition T wieder gut gemacht werden (wenn überhaupt $r_a' \neq r_a\ldots$). Andernfalls ist $H_{r,r'} = 0$. Es sei also etwa:

$$r_a' = r_a - 1, \quad r_b' = r_b + 1, \quad r_c' = r_c \text{ usw.} \quad (13)$$

und T eine von den Transpositionen, die zwischen den beiden Atomen A und B zwei Elektronen vertauschen ($T = T_{ab}$). Wenn (13) erfüllt ist, gibt es sicher ein P und P', so daß in $P\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots)$ und $TP'\alpha(1\ldots r_a')\beta(\ldots)$ dieselben Elektronennummern rechts gerichtet sind.

---

* „Parallelen" Spin haben hier diejenigen Elektronen, die in der Funktion $\alpha(1\ldots r_a,\ldots)\beta(r_a+1\ldots,\ldots)$ unter α bzw. β stehen. Die Elektronen sind hier ja *fest* numeriert.

T vertauscht dann ein Rechtselektron von A mit einem Linkselektron von B. Aus diesem P und P' findet man aber neue Paare P und P' mit derselben Eigenschaft, indem man die durch T *nicht berührten* Rechtselektronen des Atoms A mit den Linkselektronen von A permutiert (d.h. P und P' mit einer derartigen Permutation multipliziert). Hierfür gibt es $\binom{n_a-1}{r_a-1}$ Möglichkeiten. Ebenso kann man die durch T nicht berührten Linkselektronen von B mit den Rechtselektronen von B permutieren, was auf $\binom{n_b-1}{r_b}$fache Weise möglich ist. Außerdem kann man natürlich alle Rechtselektronen von C mit allen Linkselektronen von C permutieren usw. Andere Paare, P und P' gibt es nicht. Jedes von diesen Paaren P und P' gibt ein Glied in (12), das von Null verschieden, und zwar gleich 1 ist. Folglich ist

$$(\varphi_{r_a}\varphi_{r_b}\ldots, T\,\varphi_{r_a-1}\varphi_{r_b+1}\ldots) = \frac{\binom{n_a-1}{r_a-1}\binom{n_b-1}{r_b}\binom{n_c}{r_c}\ldots}{\sqrt{\binom{n_a}{r_a}\binom{n_a}{r_a-1}\binom{n_b}{r_b}\binom{n_b}{r_b+1}\binom{n_c}{r_c}^2\ldots}}.$$

Die Zahl der Transpositionen T_{ab} ist $n_a n_b$. Da man in (7) über alle T summieren muß und

$$\frac{n_a n_b\binom{n_a-1}{r_a-1}\binom{n_b-1}{r_b}}{\sqrt{\binom{n_a}{r_a}\binom{n_a}{r_a-1}\binom{n_b}{r_b}\binom{n_b}{r_b+1}}} = \sqrt{r_a(n_b-r_b)(r_b+1)(n_a-r_a+1)},$$

so wird schließlich nach (9)

$$H_{r_a r_b r_c\ldots, r_a-1\,r_b+1\,r_c\ldots} = -\sqrt{r_a(n_b-r_b)(r_b+1)(n_a-r_a+1)}\,(AB) = -\varkappa_{ab}(AB). \quad (14)$$

(Am besten macht man sich diese Überlegung an einem Beispiel klar.) Die Wurzel bedeutet folgendes: $r_a(n_b-r_b)$ ist die Zahl der Vertauschungen ungleicher Spins, die die ungestrichene Verteilung in die gestrichene überführt; $(r_b+1)(n_a-r_a+1)$ ist die Zahl der Vertauschungen, die umgekehrt die gestrichene in die ungestrichene überführt. Die Wurzel ist das geometrische Mittel.

(11) und (14) gestatten, unmittelbar aus den Verteilungen $r_a r_b\ldots$, $r'_a r'_b\ldots$ die Matrixelemente abzulesen.

Wir stellen zusammen:

$$\text{Diagonalelement} = J_E - \sum_{\text{Atompaare}} k_{ab}(AB), \quad (15)$$

k_{ab} Zahl der möglichen Vertauschungen von *gleichgerichteten* Spins.

$$\text{Nichtdiagonalelement} = -\sum_{\text{Atompaare}} \varkappa_{ab}\,(AB), \tag{16}$$

$\varkappa_{ab}$ = geometrisches Mittel aus der Zahl der Vertauschungen von *zwei* ungleichen Spins, die $r_a r_b \ldots$ in $r'_a r'_b$ und umgekehrt überführen. *Nur für ein Atompaar kann* $\varkappa_{ab} \neq 0$ *sein.* In den Nichtdiagonalelementen tritt nur höchstens ein A. 1. auf.

Beispiel.

$$\begin{aligned} n_a &= 3, \quad n_b = 2, \quad n_c = 1, \\ r_a &= 2, \quad r_b = 1, \quad r_c = 0, \\ r'_a &= 1, \quad r'_b = 2, \quad r'_c = 0 \end{aligned}$$

oder, wenn wir $\frac{\text{rechts}}{\text{links}}$-Spin mit $\pm$ andeuten,

$$\begin{aligned} r \equiv r_a, r_b, r_c &= + + - \quad + - \quad -, \\ r' \equiv r'_a, r'_b, r'_c &= + - - \quad + + \quad -, \end{aligned}$$

dann ist

$$\begin{aligned} H_{r,r} &= J_E - 3\,(AB) - (BC) - (AC), \\ H_{r',r'} &= J_E - 2\,(AB) - 2\,(AC), \\ H_{r,r'} &= -\sqrt{8}\,(AB). \end{aligned}$$

§ 4. Atomzustände $l > 0$ und Elektronenpaare. Haben die Atomzustände (abgesehen vom Spin) einen Bahnimpuls $l > 0$, so treten neue Entartungen auf. Die Säkulargleichung wird

$$(2\,l_a + 1)\,(2\,l_b + 1) \ldots$$

„mal so dick", und in ihr treten Matrixelemente auf, die einem Austausch von Bahnimpuls zwischen den Atomen entsprechen. Über sie ist nicht viel bekannt. Wir beschränken uns infolgedessen auf einen einfachen Spezialfall: Nur ein einziges Atom — etwa A — habe $l > 0$. Damit ferner die neue $(2\,l + 1)$-fache Entartung keine Graderhöhung der Säkulargleichung bewirkt, nehmen wir noch an, daß die Atome auf einer *Geraden* angeordnet sind*. Die $2\,l + 1$-Zustände von A seien u_{am}, wo $m = -l \cdots + l$ die Komponente des Bahnimpulses von A in der Kernverbindungslinie ist. Dieses m bleibt auch für das Molekül ein Integral der Bewegung und die Molekülzustände ordnen sich nach den Werten von m. Wir erhalten einen $\Sigma, \Pi \ldots$-Term für $m = 0, 1 \ldots$ A. I., an denen A beteiligt ist, hängen von m ab. Sonst bleiben alle Formeln des vorigen Paragraphen

* Vernachlässigt man Wirkungen zwischen Nichtnachbaratomen, so genügt es, die Nachbaratome von A auf einer Geraden anzunehmen. Auch dürfen dann mehrere Atome $l > 0$ haben, sofern diese nicht Nachbarn sind.

richtig. Betrachtet man z. B. den Π-Zustand des Moleküls, so sind alle A. I. mit den Atomeigenfunktionen $m = 1$ zu bilden. Die Größenverhältnisse der A. I. müssen hier besonders diskutiert werden.

Sehr leicht ist die Anwesenheit von Elektronenpaaren zu berücksichtigen. Man schreibt die Atomeigenfunktionen in der Hundschen „symmetrischen Normalform", in der die Elektronen eines Paares symmetrisch verbunden sind, alle anderen Elektronen aber antisymmetrisch; z. B. $u_a = u_a$ ($\overline{12}$, 345), d. h. u_a hängt von den Elektronen 1 und 2 symmetrisch ab, von 3, 4, 5 antisymmetrisch, bei Vertauschung von 1, 3 usw. verhält es sich aber irgendwie. Zunächst gibt es zweierlei A. I., die A betreffen: Austausch eines alleinstehenden (antisymmetrisch gebundenen) Elektrons und Austausch eines Paarelektrons. Wenn z. B. u_b (67) antisymmetrisch ist, so gibt es

$$(u_a u_b T_{36} H u_a u_b) \quad \text{und} \quad (u_a u_b T_{16} H u_a u_b).$$

Wir bezeichnen sie mit

$$(A\,B) \text{ schlechthin und } (A\,B)_P.$$

Hat auch das Atom B ein Paar, so gibt es folgende Möglichkeiten:

$$(A\,B),\quad (A\,B)_{P_a},\quad (A\,B)_{P_b},\quad (A\,B)_{P_a P_b}.$$

Die Spinrichtungen der Paarelektronen müssen immer *verschieden* sein.

Die gleichen Überlegungen wie im vorigen Paragraphen* führen zu folgender Bestimmung der Matrixelemente: Die *Nichtdiagonalelemente* ändern sich nicht (sind ohne „Paar"index zu schreiben), weil man ein Paarelektron nicht mit einem anderen Elektron *verschiedenen* Spins vertauschen darf. Unter n_a ist nur die Zahl der *Nicht*paarelektronen zu verstehen. Dagegen erhalten die *Diagonalelemente* Zusatzglieder, weil man wohl ein Paarelektron mit einem anderen, das den *gleichen* Spin hat, austauschen kann. Aus (11) (das gültig bleibt) liest man ab:

$$H_{r_a r_b \ldots,\ r_a r_b \ldots} = J_E - \sum k_{a\,b}(A\,B) - \sum n_b (A\,B)_{P_a} - 2\sum (A\,B)_{P_a P_b}.$$

Zu summieren über alle Paare von je zwei Atomen, und, wenn ein Atom mehrere Elektronenpaare besitzt, über alle seine Elektronenpaare. Die Zusatzglieder hängen von $r_a, r_b \ldots$ *nicht* ab.

§ 5. Bestimmung der Wurzeln des Störungsproblems. Wie schon in § 3 erwähnt, kommen die Wurzeln, die zu der Störungsmatrix $H_{\sigma+1}$ gehören, auch in der Matrix H_σ vor. Dieses Vorkommen gestattet, die

* Die Rechnung ist z. B. bei M. Born (l. c.) allgemein durchgeführt.

Wurzeln, die zu einem bestimmten s-Wert gehören, zu bestimmen. Wir denken uns für jedes σ die

Summe der Wurzeln $\sum \varepsilon_\sigma$ = Spur H_σ,

Summe der Quadrate der Wurzeln $\sum \varepsilon_\sigma^2$ = Spur H_σ^2 usw.

gebildet. Ziehen wir hiervon

$$\sum \varepsilon_{\sigma+1}, \quad \sum \varepsilon_{\sigma+1}^2 \text{ usw.}$$

ab, so erhalten wir offenbar die Summe, die Summe der Quadrate ... usw. derjenigen Wurzeln, die zu dem Gesamtspin $s = \sigma$ gehören, also

$$\left.\begin{aligned} \sum \varepsilon_s &= \sum \varepsilon_\sigma - \sum \varepsilon_{\sigma+1} \\ \sum \varepsilon_s^2 &= \sum \varepsilon_\sigma^2 - \sum \varepsilon_{\sigma+1}^2 \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Hieraus lassen sich in bekannter Weise die Wurzeln selbst ermitteln. Die Zahl der Wurzeln, also der Grad der zu lösenden algebraischen Gleichung, ergibt sich aus dem Vektormodell. Ist der Grad $= p$, so genügt natürlich das Ermitteln von $\sum \varepsilon_\sigma \ldots \sum \varepsilon_\sigma^p$. Für zweiatomige Moleküle war $p = 1$; es erübrigte sich hier die Berechnung der Nichtdiagonalelemente von H_σ*.

Etwas kann man sofort über die Wurzeln sagen: Da J_E und die Paar-Zusatzglieder (16) nicht von $r_a, r_b \ldots$ abhängen, so folgt

$$\varepsilon = J_E - \sum n_b (AB)_{P_a} - 2 \sum (AB)_{P_a P_b} + f[(AB), (AC \ldots)]^{**}, \tag{18}$$

wo nur f Wurzel einer Gleichung p-ten Grades ist.

*Kap. II. Reduktion der Slaterschen Matrizen****.

§ 6. Allgemeines über Spindrehungen. Es wäre sehr erwünscht, die Gleichung p-ten Grades für ein gegebenes s unmittelbar hinschreiben zu können. Denn die Matrizen H_σ haben naturgemäß einen sehr hohen Grad, wodurch das Potenzieren, das zur Berechnung von $\sum \varepsilon_\sigma^p$ nötig ist, unerfreulich wird. In diesem Kapitel werden wir zeigen, wie man H_σ durch Ausnutzung der *Invarianzeigenschaften* des Spins gegenüber *Drehungen reduzieren* kann.

H_σ wird durch gewisse Eigenfunktionen $\psi_{r_a r_b} \ldots$, $\psi_{r'_a r'_b} \ldots$ usw. gebildet. Die Reduktion von H_σ ist äquivalent mit dem Bilden von passenden *Linearkombinationen* dieser $\psi_{r_a r_b} \ldots$ Wie sind diese zu wählen?

---

* Vgl. M. Born (l. c.).

** Diese Gleichung ist schon von F. Bloch, l. c., abgeleitet worden.

*** Für die Anregung zu den folgenden Überlegungen sind wir Herrn H. Weyl zu großem Dank verpflichtet.

Spin und Koordinaten seien ungekoppelt. Dann haben die Eigenfunktionen jedes quantenmechanischen Systems die Eigenschaft, bei Drehungen des Spinraums allein sich in ganz bestimmter Weise zu transformieren (wenn kein äußeres Feld angelegt ist), nämlich gemäß einer Darstellung* der Drehungsgruppe:

$$D\,\psi_r = \sum_{r'} a^D_{rr'}\,\psi_{r'}. \tag{19}$$

Durch diese Drehung werden die Variablen, die den Ort der Elektronen beschreiben, nicht berührt. ψ_r $(r = 1 \ldots f)$ sind die Schar unabhängiger Eigenfunktionen (der *Spinvariablen*) zum gleichen Eigenwert: D ist eine Drehung, die nur auf die Spinvariablen wirkt, $a^D_{rr'}$ eine f-reihige, unitäre Matrix, die von D abhängt. Die Determinante ist Eins.

$$|a^D_{rr'}| = 1 \tag{20}$$

Für ein einziges Spinelektron ist nach Pauli** $f = 2$, die Darstellung ist zweireihig. Eine Drehung bedeutet hier eine *lineare, unitäre* Transformation in zwei (komplexen) Dimensionen. Die beiden Spinfunktionen $\alpha(\sigma)$ und $\beta(\sigma)$ transformieren sich z. B. in dieser Weise. Die Transformation $a^D_{rr'}$ ist für diesen Fall von Pauli explizit angegeben worden.

Ist es möglich, $a^D_{rr'}$ durch geeignete, von D unabhängige Transformationen zu *reduzieren*, so bedeutet das, daß es möglich ist, die f Funktionen ψ_r so zu Gruppen zu kombinieren, daß jede Gruppe bei Spindrehungen nur in sich transformiert wird.

Die *irreduziblen Darstellungen* sind bekannt: Zu jeder ganzen und halbganzen Zahl s gibt es *genau eine* irreduzible Darstellung ${}^s a^D_{rr'}$ von $2s + 1$ Reihen. Sie ist bis auf Transformationen SaS^{-1} eindeutig bestimmt. Ein quantenmechanisches System, dessen Eigenfunktionen sich bei Spindrehungen gemäß dieser $2s + 1$-reihigen irreduziblen Darstellung transformieren, hat das *Spinmoment* s. Die $2s + 1$ zugehörigen Funktionen bilden eine *Basis* für die Darstellung oder sind, wie wir sagen können, eine *Kovariante* $2s$*-ter Stufe* der genannten unitären Transformation in zwei Dimensionen. Sie sind so wählbar, daß jeder von ihnen ein Wert σ

---

* Der gruppenfeindlich gesinnte Leser möge das Vorkommen des Wortes „Darstellung" hier verzeihen. Seinen Gefühlen wird gerade die Slatersche Methode in hohem Maße gerecht, und wir sind mit ihm einig: Die Kanone der Frobenius-Schurschen Theorie schießt in der Quantenmechanik nur nach Spatzen. Wir glauben aber nicht, daß es praktisch ist, vorhandene einfache Begriffe, wie Darstellung u. a., die ohne Zweifel dem Wesen der Quantenmechanik sehr gut angepaßt sind, durch andere *Worte* zu ersetzen.

** W. Pauli, ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927.

der Spinkomponenten *nach rechts* zugehört ($\sigma = -s \cdots +s$, d. h. ein Wert $r = \sigma + n/2$). Die Darstellung ist dann auch bezüglich der Transformationen s völlig bestimmt. Für $s = \frac{1}{2}$ sind z. B. dann α und β so zu wählen, daß $\alpha(-\frac{1}{2}) = \beta(+\frac{1}{2}) = 0$. α gehört der Spinkomponenten $\sigma = \frac{1}{2}$ zu, $\beta\sigma = -\frac{1}{2}$.

Man kann eine Basis für die $2s+1$-reihige Darstellung (und damit die Darstellung selbst) aus der Basis der *zwei*reihigen sehr einfach gewinnen: Es seien x_1, x_2 die zwei Basisfunktionen für die zweireihige Darstellung (Kovariante erster Stufe). (Wir schreiben also x_1, x_2 statt α und β.) Eine Drehung ist nach (19) äquivalent einer linearen, unitären Transformation dieser beiden Variablen mit der Determinante 1. Wir bilden die $2s+1$ Monome

$$x_1^{2s},\ x_1^{2s-1}x_2\sqrt{\binom{2s}{1}},\ x_1^{2s-2}x_2^2\sqrt{\binom{2s}{2}}\ldots,\ x_2^{2s}. \tag{21}$$

Unterwerfen wir x_1, x_2 der genannten Transformation, so vermittelt (21) eine $2s+1$-reihige Darstellung. Daß sie auch irreduzibel ist, hat Weyl* gezeigt. Die Wurzelfaktoren sorgen für Unitarität. (21) ist eine Kovariante $2s$-ter Stufe.

Die Eigenfunktionen eines Atoms, etwa

$$u_a\varphi_{r_a}(r_a = 0 \ldots 2s_a)$$

bilden die Basis der $2s_a+1$-reihigen irreduziblen Darstellung. Dem Monom

$$x_1^{2s-(2s-r_a)}x_2^{2s-r_a}\sqrt{\binom{2s}{r_a}}$$

gehört die Spinkomponente $\sigma_a = r_a - n_a/2$ zu. Die $u_a\varphi_{r_a}$ transformieren sich also wie die Monome (21), und wir können zuordnen:

$$u_a\varphi_{r_a} \backsim x_1^{r_a}x_2^{n_a-r_a}\sqrt{\binom{n_a}{r_a}}. \tag{22}$$

Für die folgenden Invarianzbetrachtungen ist es bequemer, mit den Monomen zu operieren, statt mit den Eigenfunktionen.

Setzen wir mehrere Atome zusammen: Dem Atom A waren Monome in $(x) = x_1, x_2$ vom Grad $2s_a$ zugeordnet. Dem Atom B werden wir Monome etwa in $(y) = y_1, y_2$ zuordnen, die wir der gleichen Transformation wie die x unterwerfen. Das Gesamtsystem (ohne Wechselwirkung) transformiert sich wie die Produkte

$$x_1^{r_a}x_2^{n_a-r_a}y_1^{r_b}y_2^{n_b-r_b}\ldots\sqrt{\binom{n_a}{r_a}\binom{n_b}{r_b}}\ldots$$

* H. Weyl, Quantenmechanik und Gruppentheorie. Hirzel 1928. S. 108.

Genau so transformieren sich auch unsere Eigenfunktionen $\psi_{r_a r_b} \ldots$, die Antisymmetriesierung ändert an den Transformationseigenschaften gegenüber Drehungen nichts. Die Zuordnung

$$\psi_{r_a r_b} \ldots \backsim x_1^{r_a} x_2^{n_a - r_a} y_1^{r_b} y_2^{n_b - r_b} \ldots \sqrt{\binom{n_a}{r_a}\binom{n_b}{r_b}} \ldots \qquad (22a)$$

liefert die Transformationseigenschaften von $\psi_{r_a r_b} \ldots$

Die durch (22a) vermittelte Darstellung ist alles eher als irreduzibel. Es gilt, geeignete Linearkombinationen $\psi_{s\sigma}$ der $\psi_{r_a r_b} \ldots$ [oder der Produktmonome (22a)] zu finden, die die Basis für eine *irreduzible* Darstellung ${}^s a^D_{rr'}$ bilden. Dabei erhält man durch Kombination nur *solcher* $\psi_{r_a r_b} \ldots$, für die $r_a + r_b + \cdots = r = \sigma + n/2$ einen *festen* Wert hat, von jeder irreduziblen Darstellung ${}^s a$ diejenige Basisfunktion, die eben diesem σ-Wert zugehört.

Selbstverständlich kann es mehrere unabhängige $\psi_{s\sigma}$ für den gleichen s- und σ-Wert geben. Es *muß* so viele geben, als es nach dem Vektormodell *verschiedene gestörte Zustände* des Systems zu diesem s gibt. Mit den neuen unabhängigen Linearkombinationen $\psi_{s\sigma}$ müssen wir eine neue Säkulargleichung bilden.

Damit ist aber eine *Reduktion* der Matrix H_σ vollzogen. Denn ein Matrixelement $(\psi_{s\sigma} H \psi_{s'\sigma})$ verschwindet, wenn s und s' verschieden sind. Wir erhalten also zu jedem s und σ eine Säkulargleichung $H_{s\sigma}$, die nur den Grad p_s hat, wobei p_s die Zahl der unabhängigen Linearkombinationen $\psi_{s\sigma}$ ist, die denselben Wert s und σ besitzen. p_s kann aus dem Vektormodell entnommen werden.

§ 7. Bestimmung der In- und Kovarianten. Die Aufgabe, die Linearkombination $\psi_{s\sigma}$ des vorigen Paragraphen zu finden, ist sofort lösbar. Die gesuchte Basisfunktion der Darstellung ${}^s a$ — ein *lineares Aggregat von Monomen* (22a) — die zu dem Wert σ gehört, muß offenbar folgende Eigenschaften haben:

1. Sie muß in jedem Glied $r = \sigma + n/2$ Indizes 1 enthalten.
2. Sie muß in $x, y \ldots$ bzw. vom Grade $n_a, n_b \ldots$ sein.
3. Sie muß zur Basis der $2s + 1$-reihigen Darstellung gehören.

Wir geben der Reihe nach für die verschiedenen s-Werte einen Weg an, die Basisfunktionen $\psi_{s\sigma}$ aufzustellen; dafür genügt es, für jeden s-Wert ein bestimmtes σ herauszugreifen. Die Eigenwerte der Säkulargleichung hängen natürlich nur von s, nicht von σ ab. (Jeder Eigenwert ist $2s + 1$-fach.)

$s = 0$. Die Darstellung ist die Einheit selbst. Die gesuchte Funktion muß *invariant gegenüber Spindrehungen* sein. In diesem Falle ist auch $\sigma = 0$.

Die einzige aus x_1, x_2, y_1, y_2 zu bildende *algebraische* Invariante ist nach einem Satz der Invariantentheorie die Determinante (Vektorprodukt):

$$[xy] \equiv x_1 y_2 - y_1 x_2. \tag{23}$$

Sie erfüllt die Bedingungen 1 und 3, die Bedingung 2 aber nur, wenn $n_a = n_b = 1$ ist (zwei H-Atome). Im allgemeinen können und müssen wir *mehrere* solche Determinanten miteinander multiplizieren, um auch 2. zu erfüllen. Für zwei n-wertige Atome z. B. lautet die Invariante

$$[xy]^n.$$

Andere Invarianten, die 1 und 2 *genügen, gibt es nicht**.

Für mehrere Atome gibt es im allgemeinen *mehrere linear unabhängige* Invarianten, die die Bedingungen 1 bis 3 erfüllen, und zwar ebensoviele, wie es dem Vektormodell entspricht.

Für 4 H-Atome (Variable x, y, z, t) lassen sich z. B. folgende Invarianten bilden:

$$[xy][zt], \quad [xz][yt], \quad [xt][yz].$$

Von ihnen sind aber nur zwei unabhängig, denn es gilt

$$[xy][zt] + [xz][ty] + [xt][yz] = 0.$$

Haben wir p_s unabhängige Invarianten gefunden, so genügt das; alle anderen müssen von diesen linear abhängen. Die Bestimmung der *linear unabhängigen* Invarianten ist aber für *viele* Atome nicht leicht. Es ist uns *nicht gelungen*, ein allgemeines Prinzip zu ihrer Bestimmung anzugeben.

$s = \frac{1}{2}$. Die gesuchte Basisfunktion muß sich wie x_1, x_2 selbst transformieren. Für $\sigma = +\frac{1}{2}$ bildet x_1 oder y_1 usw. eine entsprechende Kovariante. Um den richtigen Grad in $x_1 y_1 \ldots$ zu erhalten, können und müssen wir noch mit *Invarianten* multiplizieren.

Beispiel. Zwei zweiwertige Atome (x, y) und ein einwertiges (z). Folgende Kovarianten genügen den Bedingungen:

$$x_1[xy][yz], \quad y_1[xy][xz], \quad z_1[xy]^2.$$

Linear unabhängig sind zwei. Es gibt zwei gestörte Zustände für $s = \frac{1}{2}$.

$s = 1$. Es ist am bequemsten, die Linearkombinationen für den größten σ-Wert zu bilden, in diesem Falle $\sigma = 1$. Kovarianten sind: x_1^2, $x_1 y_1$, ... usw., multipliziert mit den erforderlichen Invarianten.

---

* Alle algebraischen Invarianten aus den Variablen $x_1 x_2$, $y_1, y_2 \ldots$ lassen sich aus Produkten von Determinanten (23) linear zusammensetzen.

Beispiel. Blausäure: CNH mit den Variablen bzw. x, y, z. Linear unabhängige Kovarianten sind z. B.

$$[xy]^3 x_1 z_1, \quad [xy]^2 [yz] x_1^2.$$

Die anderen Kovarianten sind von diesen beiden linear abhängig.

Die Fortsetzung dieser Betrachtungen liegt auf der Hand.

Das Ausmultiplizieren dieser In- und Kovarianten liefert sofort die gesuchten Linearkombinationen von Produktmonomen und vermöge der Zuordnung (22a) auch der $\psi_{r_a r_b} \ldots$ Dazu kommt noch ein Normierungsfaktor *.

Mit den neuen Linearkombinationen $\psi_{s\sigma}$ bilden wir die neue Säkulargleichung $H_{s\sigma}$, die jetzt nur den Grad p_s = Anzahl der linear unabhängigen $\psi_{s\sigma}$ besitzt. Um diese Säkulargleichung $H_{s\sigma}$ zu bilden, ist es üblich, von *orthogonalen* Eigenfunktionen auszugehen. Die *willkürlich* herausgegriffenen unabhängigen Kovarianten werden im allgemeinen nicht orthogonal sein. Man kann sich aus ihnen aber in bekannter Weise immer orthogonale Eigenfunktionen herstellen.

Das Bilden einer Invarianten $[xy]$ entspricht genau dem Bilden eines Elektronen*paars* von zwei Elektronen verschiedener Atome. Ein Paar bedeutet ja nichts anderes, als ein gegenüber Spindrehungen *invariantes* Gebilde. Der Zusammenhang der Quantentheorie der Valenz mit der Lewisschen Paarvorstellung wird hier besonders deutlich.

§ 8. Durchrechnung eines Beispiels. Blausäure CNH. Wir berechnen die Bindungsenergie zuerst für den Zustand $s = 0$. In diesem Falle ist es zwar durchaus nicht nötig, die allgemeine Theorie der vorigen Paragraphen zu benutzen, vielmehr genügen hier schon spezielle einfachere Überlegungen zur Bestimmung der Bindungsenergie. Es möge uns hier aber als Schulbeispiel für die allgemeine Theorie dienen.

Das C-Atom nehmen wir vierwertig an (also in einem ^{5}S-Zustand) entsprechend den Voraussetzungen (3) und (4) § 1. Den Atomen CNH ordnen wir die Variablen bzw. x, y, z zu. Die *einzige* Invariante ist

$$\psi_0 = c\,[xy]^3\,[xz]. \tag{24}$$

(Man beachte: drei Elektronenpaare zwischen C und N, d. h. dreifache Bindung, eines zwischen C und H, d. h. einfache Bindung.) c ist ein Normierungsfaktor.

---

* *Anmerkung bei der Korrektur.* Wie Herr Prof. Weyl uns freundlicherweise mitteilt, kann man auch die Matrixelemente $H_{s\sigma}$ unmittelbar aus den In- und Kovarianten $\psi_{s\sigma}$ ablesen, *ohne* diese erst als Linearkombination der $\psi_{r_a r_b} \ldots$ zu schreiben. Eine Bemerkung hierüber wird in den Göttinger Nachrichten erscheinen.

Eine Funktion $\psi_{r_a r_b} \ldots$ bezeichnen wir hier der besseren Übersicht wegen durch ein Symbol

$$(\overbrace{+\cdots+}^{r_a}\ \overbrace{-\cdots-}^{n_a-r_a},\ \overbrace{+\cdots+}^{r_b}\ \overbrace{-\cdots-}^{n_b-r_b},\ \ldots).$$

Das Ausmultiplizieren von (24) gibt vermöge der Zuordnung (22a) die Linearkombination:

$$\psi_0 = \sum c_{r_a r_b} \ldots \psi_{r_a r_b} \ldots$$

(Index 0 soll $s = 0$, $\sigma = 0$ heißen).

Die folgende Tabelle wird sogleich erläutert.

Tabelle 1.

	„Diagonalelement"			„Nichtdiagonalelement"		
	k_{CN}	k_{NH}	k_{CH}	x_{CN}	x_{NH}	x_{CH}
$+1\cdot(++++,\ ----,\ -)$	0	3	0			$\sqrt{4}$
$-\frac{1}{2}\cdot(+++-,\ ---,\ +)$	3	0	3	$\sqrt{12}$	$\sqrt{3}$	
$-\frac{3}{\sqrt{12}}\cdot(++\,+-,\ +--,\ -)$	5	2	1	$\sqrt{18}$		$\sqrt{6}$
$+\frac{3}{\sqrt{18}}\cdot(++--,\ +--,\ +)$	6	1	2	$\sqrt{24}$	$\sqrt{4}$	
$+\frac{3}{\sqrt{18}}\cdot(++--,\ ++-,\ -)$	6	1	2	$\sqrt{24}$		$\sqrt{6}$
$-\frac{3}{\sqrt{12}}\cdot(+---,\ ++-,\ +)$	5	2	1	$\sqrt{18}$	$\sqrt{3}$	
$-\frac{1}{2}\cdot(+---,\ +++,\ -)$	3	0	3	$\sqrt{12}$		$\sqrt{4}$
$+1\cdot(----,\ +-+,\ +)$	0	3	0			
	15	10	5	− 30	+ 5	− 10

Bilden wir die Störungsenergie

$$\varepsilon = (\psi_0 H \psi_0) = \sum c_{r_a r_b} \ldots \bar{c}_{r_a' r_b'} \ldots (\psi_{r_a r_b} \ldots H \psi_{r_a' r_b'} \ldots) \qquad (25)$$

— die Säkulargleichung ist hier nur vom Grade $p_0 = 1$ —, so treten hierin Glieder $H_{r,r}$ und $H_{r,r'}$ auf, die früher in den Slaterschen Matrizen H_σ *Diagonal-* und *Nichtdiagonalelemente* waren. Ihre Werte sind nach § 3, (11) und (14), sofort anzugeben. In der beigefügten Tabelle ist in den drei

ersten Kolonnen zu jedem Glied $\psi_{r_a r_b} \ldots$ das Diagonalelement $H_{r,r} = (\psi_{r_a r_b} \ldots H \psi_{r_a r_b} \ldots)$ angegeben. Die Zahlen sind die Koeffizienten k_{CN}, k_{NH}, k_{CH}, die in (11) auftreten. (J_E ist weggelassen, weil es trivialerweise additiv auftritt.) $H_{r,r}$ ist noch mit dem Quadrat des Koeffizienten $|c_{r_a r_b} \ldots|^2$ zu multiplizieren und dann nach (25) über alle r zu summieren.

Ferner ist zu je zwei Gliedern $\psi_{r_a r_b} \ldots$, $\psi_{r'_a r'_b} \ldots$ das Nichtdiagonalelement $H_{r,r'} = (\psi_r H \psi_{r'})$, soweit es $\neq 0$, angegeben. Die Zahlen sind die Koeffizienten $\varkappa_{CN}$ usw., die in (14) auftreten. $H_{r,r'}$ ist noch mit dem doppelten Produkt $2\, c_{r_a r_b} \ldots c_{r'_a r'_b} \ldots$ zu multiplizieren und dann zu summieren. In der letzten Zeile ist diese Summe gebildet. Sie ist endlich noch mit dem Quadrat des Normierungsfaktors zu multiplizieren. Also folgt schließlich die gesamte Energie:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= J_E - \tfrac{1}{5}\,[(15-30)\,(CN) + (10+5)\,(NH) + (5-10)\,(CH)] \\ &= 3\,(CN) + (CH) - 3\,(NH). \end{aligned} \tag{26}$$

Diskussion des Resultats im nächsten Kapitel.

Für den Zustand $s = 1$ wollen wir gar nicht die Reduktion der Slaterschen Matrizen durchführen, sondern die H_σ-Matrizen für $s = 1$ und $s = 2$ selbst aufstellen. Wie wir sehen werden, erlaubt uns das Vektormodell, die Berechnung der Nichtdiagonalglieder zu sparen.

Das Vektormodell zeigt sofort, daß es zwei Zustände für $s = 1$ gibt. Also brauchen wir $\sum \varepsilon_\sigma$ und $\sum \varepsilon_\sigma^2$. Es ist

$$\sum \varepsilon_\sigma^2 = \text{Spur}\ (H_\sigma^2) = \sum_r (H_{\sigma rr})^2 + \sum_{t \neq r}{}' H_{\sigma rt} H_{\sigma tr}.$$

Das zweite Glied enthält nach § 3 nur *Quadrate* von Austauschintegralen, während im ersten auch Produkte von zwei *verschiedenen* Austauschintegralen vorkommen. Nur die letzteren haben wir, wie wir gleich sehen werden, nötig. Die folgende Tabelle gibt für $\sigma = 1$ und $\sigma = 2$ zu jedem $\psi_{r_a r_b} \ldots$ das Diagonalelement $(\psi_r H \psi_r)$ an. Die eingetragenen Zahlen der ersten drei Kolonnen bedeuten wieder die Koeffizienten k_{CN} usw. von (11). In den drei letzten Kolonnen sind vom Quadrat des Diagonalelements $H_{r,r}^2$ die Koeffizienten der doppelten Produkte 2 (CN) (CH) usw. eingetragen.

Danach folgt für $\sigma = 1$

$$\sum \varepsilon_\sigma = -31\,(CN) - 9\,(NH) - 13\,(CH)$$

$$\sum \varepsilon_\sigma^2 = 2\,(49\,(CN)\,(CH) + 41\,(CN)\,(NH) + 11\,(CH)\,(NH)) + \text{Quadrate}$$

entsprechend für $\sigma = 2$.

		k_{CN}	k_{NH}	k_{CH}	$k_{CN}\,k_{CH}$	$k_{CN}\,k_{NH}$	$k_{NH}\,k_{CH}$
$\sigma=1$	(+ + + +, + − − −, −)	4	2	0	0	8	0
	(+ + + +, − − − −, +)	0	0	4	0	0	0
	(+ + + −, + + − −, −)	7	1	1	7	7	1
	(+ + + −, + − − −, +)	5	1	3	15	5	3
	(+ + − −, + + + −, −)	6	0	2	12	0	0
	(+ + − −, + + − −, +)	6	2	2	12	12	4
	(+ − − −, + + + −, +)	3	3	1	3	9	3
	Summe:	31	9	13	49	41	11
$\sigma=2$	(+ + + +, + + − −, −)	8	1	0	0	8	0
	(+ + + +, + − − −, +)	4	1	4	16	4	4
	(+ + + −, + + + −, −)	9	0	1	9	0	0
	(+ + + −, + + − −, +)	7	2	3	21	14	6
	(+ + − −, + + + −, +)	6	3	2	12	18	6
	Summe:	34	7	10	58	44	16

Also ist für die Energie der beiden Zustände

$$\varepsilon_1+\varepsilon_2 = 3\,(\mathrm{CN}) - 2\,(\mathrm{NH}) - 3\,(\mathrm{CH}),$$

$$\varepsilon_1^2+\varepsilon_2^2 = -18\,(\mathrm{CN})\,(\mathrm{CH}) - 6\,(\mathrm{CN})\,(\mathrm{NH}) - 10\,(\mathrm{CH})\,(\mathrm{NH}) + \text{Quadrate}.$$

Daraus folgt

$$\varepsilon_{1,2} = J_E + \tfrac{3}{2}(\mathrm{CN}) - (\mathrm{NH}) - \tfrac{3}{2}(\mathrm{CH}) \pm\sqrt{\alpha\,(\mathrm{CN})^2+\beta\,(\mathrm{CH})^2+\gamma\,(\mathrm{NH})^2-\tfrac{9}{2}\,(\mathrm{CN})\,(\mathrm{CH})-8\,(\mathrm{NH})\,(\mathrm{CH})},$$

wo α, β, γ drei Koeffizienten sind, die sich wie folgt bestimmen: Denken wir uns das H-Atom ins Unendliche gerückt, so müssen Zustand ε_1 und ε_2 in zwei Zustände des CN-Moleküls übergehen. Und zwar lehrt das Vektormodell, daß dies die Zustände für $s=\frac{1}{2}$ und $s=\frac{3}{2}$ sind. Formel (1) gibt hierfür die beiden Energien

$$\varepsilon_1 = J_K + 3\,(\mathrm{CN}) = J_E + \tfrac{3}{2}\,(\mathrm{CN}) + \sqrt{\alpha}\,(\mathrm{CN})$$

$$\varepsilon_2 = J_K + 0 \qquad = J_E + \tfrac{3}{2}\,(\mathrm{CN}) - \sqrt{\alpha}\,(\mathrm{CN}),$$

wodurch sich $\alpha = \frac{9}{4}$ bestimmt. Auf analoge Weise erhält man β und γ und schließlich

$$\varepsilon = J_E + \tfrac{3}{2}(\mathrm{CN}) - (\mathrm{NH}) - \tfrac{3}{2}(\mathrm{CH})$$
$$\pm\sqrt{\tfrac{9}{4}(\mathrm{CN})^2 + 4(\mathrm{NH})^2 + \tfrac{25}{4}(\mathrm{CH})^2 - \tfrac{9}{2}(\mathrm{CN})(\mathrm{CH}) - 8(\mathrm{NH})(\mathrm{CH})}. \quad (27)$$

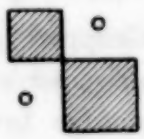
Diskussion im nächsten Kapitel.

§ 9. Näherung für große Entfernungen. Wenn die algebraische Gleichung von höherem Grade ist, so kann man sie nur lösen, wenn die Werte der Austauschintegrale numerisch bekannt sind. In manchen Fällen wird man aber schon physikalische Aussagen machen können, wenn man ihre Lösung nur für den Fall kennt, daß gewisse Atomgruppen weit voneinander entfernt sind. Dann läßt sich die Entwicklung der Lösung für große Entfernung aus einer Gleichung *niedrigeren* Grades bestimmen. Haben wir etwa zwei Atomgruppen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ und ist ihre Entfernung unendlich groß, so sind die A. I. *zwischen* A und B gleich 0 und jede Wurzel hat die Form

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathfrak{A}} + \varepsilon_{\mathfrak{B}}.$$

$\varepsilon_{\mathfrak{A}}$ und $\varepsilon_{\mathfrak{B}}$ ergeben sich aus Säkulargleichungen für jede Atomgruppe einzeln.

Die Säkulargleichung des Gesamtsystems hat in diesem Falle eine reduzierte Form (Stufenmatrix):



(28)

Die kleineren Matrizen haben als Lösung jede Wurzel $\varepsilon_{\mathfrak{A}} + \varepsilon_{\mathfrak{B}}$, welche solchen Zuständen von A und B zugehört, die nach dem Vektormodell bei Zusammensetzung von $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ das verlangte s des Gesamtsystems liefern können. Der Grad dieser kleineren Matrizen ist nur $p_{s\mathfrak{A}} p_{s\mathfrak{B}}$, wenn $p_{s\mathfrak{A}}$ der Grad der entsprechenden Säkulargleichung für $\mathfrak{A}$ und den Spin $s_{\mathfrak{A}}$ ist.

Treten die Gruppen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ in Wechselwirkung, so erscheinen in der Säkularmatrix noch A. I. *zwischen* A und B, und zwar auch an den Stellen, wo vorher nur Nullen standen. In einem Näherungsverfahren, in dem die Entfernung $\mathfrak{A}-\mathfrak{B}$ so groß ist, daß die A. I. *zwischen* $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B} \ll$ A. I. *innerhalb* der A und B sind, bleibt aber die Störungsmatrix so wie in (28) zerfallen. Die Glieder, die außerhalb der Diagonalstufen stehen, sind klein und müssen erst in der zweiten Näherung berücksichtigt werden. In erster Näherung (sie gibt die Entwicklung der Wurzeln nach

A. I. zwischen $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ / A. I. innerhalb $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ bleibt der Grad der zu lösenden Gleichung $p_{s\mathfrak{A}} \cdot p_{s\mathfrak{B}}$.

Über den physikalischen Wert der Aussagen für großen Abstand wird im nächsten Kapitel einiges gesagt werden.

Beispiel. Wir untersuchen die Wechselwirkung zweier NH_2-Gruppen und nehmen an, daß sie so weit entfernt sind, daß

$$(NN') \ll (NH).$$

Im stabilen Molekülzustand $s = \frac{1}{2}$ wird die erste NH_2-Gruppe durch die *einzige* Kovariante ($\sigma = +\frac{1}{2}$)

$$\psi_{\mathfrak{A}} \sim [xu]\,[xv]\,x_1$$

beschrieben. (Variablenzuordnung: N: x, den beiden H-Atomen H_1 und H_2, u und v.) Die andere NH_2-Gruppe (gestrichene Variable) muß dann auch im Zustand $s' = \frac{1}{2}$ ($\sigma' = -\frac{1}{2}$) sein, wenn das Gesamtsystem $s = 0$ haben soll:

$$\psi_{\mathfrak{B}} \sim [x'u']\,[x'v']\,x'_2.$$

Die Energien sind

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\mathfrak{A}} &= J_E + (NH_1) + (NH_2) - (H_1H_2) \\ \varepsilon_{\mathfrak{B}} &= J'_E + (N'H'_1) + (N'H'_2) - (H'_1H'_2) \end{aligned}\right\}. \tag{29}$$

Die Wechselwirkung der NH_2-Gruppen in diesen Zuständen ergibt sich in der betrachteten Näherung aus einer *einreihigen* Säkulargleichung, da $p_{s\mathfrak{A}} = p_{s\mathfrak{B}} = 1$ ist. Die dazugehörige Invariante Ψ des Gesamtsystems, für die $(\Psi, H\Psi)$ für $(NN) = 0$ die Summe der beiden Wurzeln (29) ist, kann nur sein

$$\Psi = c\,[xu]\,[xv]\,[x'u']\,[x'v']\,[xx'].$$

(Man beachte: Die Klammern entsprechen genau dem Lewisschen Bild der Elektronenpaare in der Verbindung $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!N\!-\!N\!<\!\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$. Jedem Valenzstrich ist eine Klammer zugeordnet.) Die Störungsenergie wird folglich

$$\varepsilon = (\Psi H \Psi).$$

Die Ausrechnung ergibt [A. I. (NH') usw. sind klein und vernachlässigt]

$$\varepsilon = (NH_1) + (NH_2) + (N'H'_1) - (N'H'_2) - \tfrac{1}{3}(NN'),$$

was überraschenderweise Abstoßung der beiden N-Atome für große Entfernungen bedeutet. Diskussion im nächsten Kapitel.

Kap. III. Ergebnisse.

Soweit nichts besonderes erwähnt, sind hier überall die Voraussetzungen von § 1 gemacht. Die Vorzeichenannahme der A. I. ist in allen konkreten Fällen experimentell gesichert oder wenigstens wahrscheinlich gemacht*. In den folgenden Energieformeln bedeutet also ein positiver Faktor vor einem A. I. Anziehung der Atome, ein negativer Abstoßung.

I. A sei ein n-wertiges Atom. $B_1, B_2 \ldots$ seien Atome, die $m_1, m_2 \ldots$-wertig sind. Dabei sei

$$m_1 + m_2 + \cdots \leq n.$$

Aus dem Vektormodell folgt für den kleinsten s-Wert

$$s = n - \sum_i m_i$$

nur ein Zustand. Die Energie kann schon aus (1) und dem Vektormodell bestimmt werden, indem man alle Atome bis auf je zwei ins Unendliche gerückt denkt**:

$$\varepsilon = J_E + m_1 (A B_1) + m_2 (A B_2) + \cdots - m_1 m_2 (B_1 B_2) - \cdots \quad (30)$$

Hieraus geht hervor, daß alle B-Atome von A angezogen werden, sich aber untereinander abstoßen.

Ein Spezialfall ist z. B. die Reihe

$$CH_4, \quad CH_3 \ldots$$

Die stabile Anordnung von CH_4 ist also ein Tetraeder. Aus (30) folgt, daß jedes folgende H-Atom *schwächer* gebunden ist als das vorhergehende. Analog ist die Reihe

$$NH_3, \quad NH_2, \quad NH.$$

Ein weiterer Spezialfall ist die *Blausäure*: CNH. Die Energie ist

$$= J_E + 3\,(CN) + (CH) - 3\,(NH). \quad (31)$$

Daraus folgt, daß die Formel

$$H - C \equiv N$$

zu Recht besteht***.

---

* Es sei nochmals besonders erwähnt, daß das vierwertige C-Atom hier als *angeregt* angenommen wird (^5S-Zustand). Experimentell ist noch nicht sicher entschieden, ob das der Fall ist, es sprechen aber verschiedene Tatsachen dafür. Vgl. Heitler u. Herzberg, l. c. Das zweiwertige C-Atom ist im Grundzustand (^3P).

** Genau wie die Bestimmung der Koeffizienten α, β, γ in dem Beispiel von § 8.

*** Die Richtigkeit von (30) (NH ist wegen des großen Abstandes vernachlässigbar) ist durch thermochemische Untersuchungen von v. Weinberg be-

In gewissen Derivaten kennen die Chemiker auch die „Isoform", die verschieden geschrieben wird: C=N—H oder C≡N—H, oder >C=N—H. Die erste Formel ist in (30) enthalten, wenn wir ein zweiwertiges C-Atom (^3P-Zustand) annehmen. Einen fünfwertig homöopolaren Stickstoff kennt die Theorie nicht, so daß die zweite Form auszuschließen ist. Dagegen ist die dritte Form mit vierwertigem C-Atom und zwei freien Valenzen denkbar. Die zwei freien Valenzen entsprechen der Tatsache, daß der Zustand des Moleküls $s = 1$ ist. Die Energie wurde in § 8 (27) ausgerechnet. Entwickeln wir ε für einen großen Abstand CN, so folgt

$$\varepsilon = J_E + (\mathrm{NH}) + \tfrac{3}{2}(\mathrm{CN}) + \cdots$$

[(CH) ist wegen des großen Abstandes vernachlässigt]. Die NH-Gruppe bildet ein (ungesättigtes) *Molekül* [Energie nach (1) $J_E + (\mathrm{NH})$], sie wird vom C-Atom mit einer Energie $+\frac{3}{2}(\mathrm{CN})$ *angezogen*, woraus die Stabilität des ganzen Moleküls folgt.

Ist $\Sigma m_i = n$, so ist das Molekül gesättigt. Der Anlagerung von weiteren Atomen stehen *Abstoßungskräfte* entgegen. Bei CH_5 z. B. ergibt sich für große Entfernung des fünften H-Atoms H_5 in der Näherung des § 9

$$\varepsilon = J_E + (\mathrm{CH_1}) + \cdots + (\mathrm{CH_4}) - 2(\mathrm{CH_5}). \tag{32}$$

II. A_n sei ein n-wertiges Atom, H der Repräsentant eines einwertigen Atoms. Valenztheoretisch ist dann sicher ein Molekül

$$H—A=A—H$$

möglich.

Die beiden H- bzw. A-Atome unterscheiden wir durch Indizes H_1, H_2 bzw. A_1, A_2. Um nicht so viel schreiben zu müssen, nehmen wir der Bequemlichkeit halber die Anordnung der Atome so wie oben an und berücksichtigen nur Wirkungen zwischen Nachbarn. Für $s = 0$ ergibt sich dann die Energie

$$\varepsilon_{+,-} = J_E + (n-1)(\mathrm{A_1A_2}) - \frac{n-1}{2}(\mathrm{A_1H_1} + \mathrm{A_2H_2})$$
$$\pm\sqrt{(\mathrm{A_1A_2})^2 + \left(\frac{n+1}{2}\right)^2(\mathrm{A_1H_1} + \mathrm{A_2H_2})^2 - (\mathrm{A_1A_2})(\mathrm{A_1H_1} + \mathrm{A_2H_2})}. \tag{33}$$

---

stätigt worden. Aus seinen Messungen schließt er auf die Gültigkeit der obigen Strukturformel. Wir sind Herrn A. v. Weinberg für den Hinweis auf diese Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet. (Ber. d. D. Chem. Ges. **53**, 1523, 1920.)

Zur Diskussion entfernen wir einmal die beiden H-Atome, so daß $(A_1H_1) + (A_2H_2) \lessdot (A_1A_2)$, das andere Mal die beiden AH-Gruppen, so daß $(A_1A_2) \lessdot (A_1H_1)$. Es zeigt sich, daß nur ε_+ für eine Molekülbildung in Frage kommt, da in ε_- nach der Trennung der beiden AH-Gruppen sich das A- und H-Atom abstoßen [Energie $-n(AH)$]. Entwickeln wir bis zu inearen Gliedern in den jeweils kleinen Größen, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_+ &= \overbrace{(A_1H_1)+(A_2H_2)}^{\text{zwei } AH\text{-Moleküle}} + \overbrace{\frac{n^2-2}{n+1}(A_1A_1)}^{\text{Anziehung für } n \geq 2} \\ \varepsilon_+ &= \underbrace{n(A_1A_2)}_{\text{ges. } A_1A_2\text{-Molekül}} - \underbrace{\frac{n}{2}(A_1H_2)+(A_2H_2)}_{\text{Abstoßung, d. h. Aktivierung.}} \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

Die beiden AH-Gruppen ziehen sich an, sobald $n \geq 2$, woraus die Stabilität des Moleküls folgt, *in Übereinstimmung mit der Valenztheorie*. Dagegen bleibt nach Entfernen der H-Atome ein *gesättigtes* A_1A_2-Molekül zurück, im *Gegensatz zu den valenztheoretischen Erwartungen*. Die beiden H-Atome werden zunächst *abgestoßen*, erst bei kleineren Entfernungen löst sich die n-fache A—A-Bindung zugunsten je einer A—H-Bindung. Um das H—A—A—H-Molekül zu bilden, ist also erst das Übersteigen eines Potentialberges, d. h. eine *Aktivierungsenergie*, nötig*.

III. *Cyansäure*: CNOH. Die Chemiker kennen zwei Formen: die gewöhnliche Form H—O—C≡N und die „Isoform" O=C=N—H.

Die gewöhnliche Form kommt nur in gewissen Derivaten vor, z. B. wenn O durch S ersetzt wird. Ihr Vorkommen hängt von Zufälligkeiten ab. Die Isoform kommt immer vor.

Theoretisch ist zu beachten, daß das O-Atom nicht unseren Voraussetzungen entspricht, sondern in einem ^3P-Zustand ist, und außer den beiden Valenzelektronen ein Elektronenpaar in der äußersten Schale besitzt. Die Modifikation der Theorie wird durch § 5 gegeben. Es gibt zwei Austausche zwischen einem O und einem anderen Atom: Austausch eines alleinstehenden Elektrons und Austausch eines Paarelektrons, also

$$(OH) \quad \text{und} \quad (OH)_p.$$

Das O-Atom besitzt ferner drei entartete Eigenfunktionen mit den magnetischen Quantenzahlen $m = -1, 0, +1$. Alle A. I., die O ent-

* Daß in der Quantentheorie der chemischen Bindung Aktivierungsenergien in Form von derartigen Potentialbergen auftreten, hat zuerst F. London bemerkt. ZS. f. Elektrochem. **35**, 552, 1929.

halten, hängen von m ab. Für $m = 0$ erhält man einen Σ-Zustand des Moleküls, für $m = 1$ einen Π-Zustand. Die folgenden Formeln gelten für den Σ- und Π-Zustand, je nachdem, mit welchen Eigenfunktionen des O-Atoms die A. I. gebildet sind. Um wieder nicht zu viel zu schreiben, vernachlässigen wir Wirkungen zwischen Nichtnachbarn. Dann wird die Energie für $s = 0$:

$$\left.\begin{aligned} &\text{gew. Form } \varepsilon = J_E + \tfrac{3}{2}(\mathrm{CN}) - \tfrac{1}{2}(\mathrm{OH}) \\ &\qquad \pm\sqrt{\tfrac{9}{4}(\mathrm{CN}+\mathrm{OH})^2 + 4(\mathrm{CO})^2} - (\mathrm{OH})_\mathrm{p} - 4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}, \\ &\text{„Isoform“ } \varepsilon = J_E + \tfrac{3}{2}(\mathrm{CN}) - (\mathrm{NH}) \\ &\qquad \pm\sqrt{\tfrac{9}{4}(\mathrm{CN})^2 + 4(\mathrm{CO}+\mathrm{NH})^2} - 4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Trennen wir zunächst in der Mitte (nur ε_+ hat Aussicht auf Molekülbildung) und entwickeln wie unter II., so wird

$$\left.\begin{aligned} &\text{gew. Form: } \varepsilon = J_E + \underbrace{3(\mathrm{CN})}_{\text{CN-Mol.}} + \underbrace{(\mathrm{OH}) - (\mathrm{OH})_\mathrm{p}}_{\text{OH-Mol.}} - \underbrace{4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}}_{?} \\ &\text{Isoform: } \varepsilon = J_E + \underbrace{(\mathrm{NH})}_{\text{NH-Mol.}} + \underbrace{2(\mathrm{CO}) - 4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}}_{\text{CO-Mol.}} + \underbrace{\tfrac{3}{2}(\mathrm{CN})}_{\text{Anziehung.}} \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

Wir diskutieren die A. I.: (OH)—$(\mathrm{OH})_\mathrm{p}$ hat das zur Molekülbildung geeignete Vorzeichen (wenigstens für den Π-Term), denn es ist gerade die Austauschenergie des OH-Moleküls im $^2\Pi$-Zustand, und erfahrungsgemäß ist dies der stabile Molekülzustand. Dasselbe dürfen wir wohl für $2(\mathrm{CO})$—$4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}$ annehmen*. $-4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}$ wird wohl kaum eine nennenswerte Anziehung geben, jedenfalls ist sie wesentlich geringer als in dem stabilen Molekülzustand** von CO, der die Energie $2(\mathrm{CO})$—$4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}$ hat.

(36) zeigt, daß bei der „gewöhnlichen“ Form das Verhalten in großer Entfernung nicht sicher ist. Bei kleiner Entfernung hängt alles von den Größenverhältnissen der anderen A. I. ab. Es ist verständlich, daß die Existenz der gewöhnlichen Form vom Zufall abhängt. Dagegen zeigt (36) für die „Isoform“ eindeutig *Anziehung* schon bei großen Entfernungen,

* Zwar entstehen die hinreichend untersuchten Zustände des CO-Moleküls aus einem C-Atom im ^3P-Zustand. Bei uns ist C vierwertig (^5S-Zustand). Da aber bei allen Molekülen, die aus O und einem Atom im S-Zustand bestehen (OH, NO u. a.), die Terme kleinster Multiplizität stabile Molekülzustände (und zwar die Π-Terme), die großer Multiplizität Abstoßung geben, so ist anzunehmen, daß diese Regel auch bei CO (C im ^5S-Term) gültig bleibt. $2(\mathrm{CO})-4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}$ ist aber die Austauschenergie für den Zustand kleinster Multiplizität (Triplett) und bedeutet folglich Molekülbildung.

** Nach der Analogie von OH, NO ist sicher zu erwarten, daß der Quintettzustand [Energie—$2(\mathrm{CO})$—$4(\mathrm{CO})_\mathrm{p}$]-Abstoßung bedeutet.

unabhängig von den anderen A. I., wodurch die Stabilität des Isomoleküls sichergestellt ist.

Denken wir uns die äußeren Atome H und N bzw. H und O entfernt, so erhalten wir als Energie

$$\left.\begin{aligned} \text{gew. Form: } \varepsilon &= \underbrace{J_E + 2(CO) - 4(CO)_P}_{\text{CO-Mol.}} + \underbrace{\tfrac{3}{2}(CN)}_{\text{Anziehung}} - \underbrace{\tfrac{1}{2}(OH) - (OH)_P}_{\text{Abstoßung?}} \\ \text{Isoform: } \varepsilon &= J_E + \underbrace{3(CN)}_{\text{CN-Mol.}} - \underbrace{(NH)}_{\text{Aktiv.}} - \underbrace{4(CO)_P}_{?} \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Das N-Atom wird bei der gewöhnlichen Form angezogen, entsprechend den freien Valenzen des CO-Moleküls. Das H-Atom wird abgestoßen. (Falls das ganze Molekül existiert, muß erst eine Aktivierungsenergie geleistet werden.) Bei der Isoform muß das H-Atom ebenfalls zuerst eine Aktivierungsenergie leisten, während das O-Atom sich auf unbekannte Weise verhält.

IV. *Hydrazin*: $NH_2—NH_2$, *Dicyan*: CN—CN. Das Näherungsverfahren § 9 liefert eine Abstoßung der beiden NH_2-Gruppen auf große Entfernung.

$$\varepsilon = J_E + (NH_1) + (NH_2) + \cdots - \tfrac{1}{3}(NN').$$

Dasselbe ergab sich für NC—CN (Abstoßung der CN-Gruppen). Dies steht natürlich zunächst im Widerspruch mit den chemischen Tatsachen. Wir vermuten, daß ein solches Ergebnis immer dann herauskommt, wenn die beiden Atome, die verbunden werden sollen, *mehr* Valenzen anderweitig als zu ihrer Verknüpfung verwenden. Für

$$N—N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

ergab sich noch Anziehung der beiden N-Atome, für

$$H—N—N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$$

schon Abstoßung.

Damit ist aber noch keineswegs gesagt, daß theoretisch die genannten Moleküle nicht existieren. Vielmehr kann sich bei kleineren Entfernungen durchaus wieder Anziehung ergeben. Ob das der Fall ist, kann allerdings von den Größenverhältnissen der A. I. abhängen. Daß bei kleineren Entfernungen wieder Anziehung herrschen kann, wollen wir an dem einfacheren Beispiel B=N—N=B zeigen (B zweiwertig), welches offenbar ein vereinfachtes Modell für das Hydrazin darstellt und die wesentlichen Eigenschaften mit ihm teilen wird.

Wir nehmen ganz grob an, daß die A. I.

$$(NB)=(NN)$$

die gleichen Funktionen der Abstände R_{NB} und R_{NN} sind und den Verlauf der Fig. 1 haben. In der Figur ist die Energie des NN-Moleküls schematisch in irgendwelchen Einheiten aufgetragen. Von J_E wollen wir nur berücksichtigen, daß es für kleine Abstände, etwa < 3 (Einheiten der Figur), wieder für Abstoßung sorgt. Die Energie des NN-Moleküls ist dann einfach 3 (NN) in Entfernungen ≥ 3. Die Energie des ganzen Moleküls ist als Funktion der beiden Entfernungen R_{NB} und R_{NN} darzustellen. In Fig. 2 sind die *Äquipotentialkurven* mit den zugehörigen Energiewerten eingezeichnet. Die Zahlen sind die Energiewerte in Einheiten von Fig. 1. Wie man sieht, existiert ein relatives und *absolutes* Energieminimum

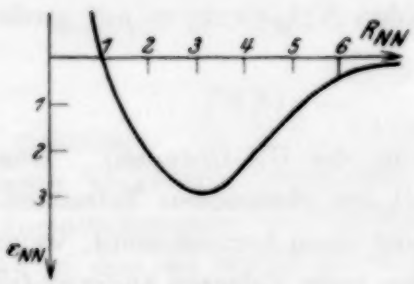


Fig. 1.
Schematischer Potentialverlauf des NN-Moleküls.

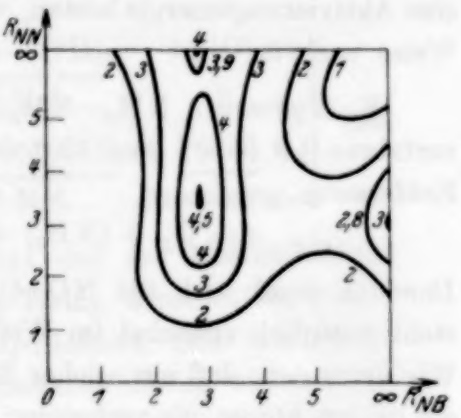


Fig. 2.
Energiefläche für B=N—N=B.

von einer Tiefe $\sim 4{,}5$. Es existiert also *tatsächlich* ein stabiles *Molekül* B=N—N=B. Weitere relative Minima werden geliefert für $R_{NB} = \infty$; es existiert ein gesättigtes N_2-Molekül, Energie: 3 (NN). Ferner für $R_{NN} = \infty$, dort existieren zwei gesättigte NB-Moleküle, Energie von N=B: 2 (NB). Von beiden Grenzfällen führt der Weg zum BN—NB-Molekül, aber nur über eine *Potentialschwelle* hinüber. Diese ist allerdings sehr viel kleiner, wenn man von den ungesättigten NB-Molekülen ausgeht, $R_{NN} = \infty$, als wenn man von dem gesättigten N_2-Molekül ausgeht.

Es ist durchaus die Frage, ob dieser Potentialberg, dessen Überwindung eine *Aktivierungsenergie* erfordern würde, physikalische Realität besitzt. Denn wir wissen, daß gerade in großen Entfernungen die Polarisationskräfte, die immer Anziehung geben, die Austauschkräfte überwiegen, da sie größere Reichweite besitzen (die Austauschkräfte nehmen exponential ab,

die Polarisationskräfte mit der 6-Potenz der Entfernung)*. Es ist also möglich, daß die Polarisation vielleicht gerade den kleinen Potentialberg abdeckt, der der Vereinigung der beiden NB-Moleküle entgegensteht. Wann dies der Fall ist, wird von den näheren Größenverhältnissen der A. I. und der Polarisation abhängen.

Allgemein läßt sich sagen: Ergibt das Näherungsverfahren § 9 für große Entfernungen Abstoßung, so ist es in unserer Theorie noch sehr wohl möglich — und das wird von Fall zu Fall verschieden sein —, daß bei kleineren Entfernungen wieder Anziehung herrscht. Zweitens kann die Abstoßung bei großen Entfernungen, die eine Aktivierungsarbeit bedeuten würde, unter Umständen von der Polarisation überdeckt werden, wenn sie dazu klein genug ist (auch J_E wird hier zu berücksichtigen sein). Findet man aber bei großen Entfernungen Anziehung, so dürfen wir auf die Existenz des Moleküls schließen, und das haben wir in den Anwendungen I bis III auch getan**.

Göttingen, Institut für theoretische Physik, Januar 1931.

* F. London u. R. Eisenschitz, ZS. f. Phys. **65**, 491, 1930.

** Soweit wir in diesen Beispielen aus der Abstoßung auf eine Aktivierung geschlossen haben, war das nur der Fall, wenn der Faktor vor dem A. I. so stark negativ war, daß wir erwarten dürfen, daß der Potentialberg zu groß ist, um von der Polarisation abgedeckt zu werden. Selbstverständlich beanspruchen diese Schlüsse keine Sicherheit, sondern sollen nur eine Orientierung über die Möglichkeiten geben.

Die strenge Lösung des Harries-Hertzschen Stoßzahlenproblems und ihre Anwendung auf die zur Untersuchung von Ramaneffekten benutzten Anordnungen.

Von **Hans Bartels** in Danzig und **C. H. Nordstrom** in Worchester, Vereinigte Staaten Amerika, zurzeit Danzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1930.)

Das Stoßzahlenproblem, das Harries und Hertz auf Grund der Diffusionstheorie behandeln, läßt sich formal exakt für alle Dichten des streuenden Mediums lösen, wenn man der Rechnung den von Bartels aufgestellten Formalismus zur Behandlung von Elektronenstreuvorgängen zugrunde legt und sich auf den feldfreien Raum beschränkt. Im Bereich kleiner Dichten gilt — wie zu erwarten war — die Harries-Hertzsche Formel nicht mehr, insbesondere zeigt sich eine ausgeprägte Abhängigkeit der Stoßzahlen von der Richtungsverteilung der zu dem Medium eintretenden Elektronen. — Die Aussagen über das Verhalten der Stoßzahlen bei kleinen Dichten geben nach Umdeuten der Resultate in das optische Streuproblem die Möglichkeit, einige Fragen zu klären, die für die Methodik zur Untersuchung von Ramaneffekten von prinzipieller Bedeutung sind. Insbesondere wird untersucht, ob die künstliche Trübung einer Substanz (Pulverisieren, Einfügen eines indifferenten Pulvers in eine Flüssigkeit) eine wesentliche Hebung der Ausbeute zur Folge hat. Es zeigt sich, daß die Ausbeute zwar unter Umständen vergrößert wird; doch sind dieser Vergrößerung enge Grenzen gesetzt, sie ist nicht vergleichbar mit dem Ausbeutezuwachs, den man durch Vergrößerung der Schichtdicke oder Spiegelung erreichen kann.

§ 1. Einleitung. In der Theorie der Elektronenstoßmethoden spielen zwei ganz verschiedene Stoßzahlenprobleme eine wesentliche Rolle. Bei dem einen der beiden Probleme fragt man nach der Zahl der Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen, die pro Zeiteinheit in einem von dem streuenden Gas erfüllten Raum stattfinden. Bei dem zweiten Problem läßt sich die Fragestellung folgendermaßen formulieren: Wie groß ist die Zahl der Zusammenstöße, die die auf einen bestimmten Auffänger auflaufenden Elektronen in dem streuenden Medium erfahren haben? Wir wollen in der vorliegenden Arbeit das zweite dieser beiden Stoßzahlenprobleme für einen bestimmten Spezialfall einer eingehenden Behandlung unterziehen.

Die vorliegende Arbeit steht im engsten Zusammenhang mit zwei vorausgehenden Untersuchungen: Im Anschluß an Arbeiten von King und Schwarzschild, in denen die optische Streuung in trüben Medien

behandelt wird, hat Bartels* allgemeine Grundlagen für die formal exakte Behandlung von Elektronenstreuvorgängen entwickelt. Später haben Bartels und Noack** diese Theorie wesentlich erweitert. Die beiden Arbeiten werden im folgenden mit I und II bezeichnet. Anlaß zu diesen Untersuchungen war der Wunsch, gesicherte Grundlagen für die Auswertung und den Ausbau von Elektronenstoßmethoden zu gewinnen. Die vorliegende Arbeit dient dem gleichen Ziel.

Die Frage nach der Zahl der Zusammenstöße, welche Elektronen beim Durchlaufen eines streuenden Mediums erfahren, ist schon früher von Harries und Hertz*** behandelt. Sie untersuchen zwei für die experimentelle Methodik sehr wichtige Spezialfälle: Die Streuung in einem von zwei parallelen Platten und in einem von zwei koaxialen Zylindern begrenzten Raum. Sie behandeln auch vor allem den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Zahl der Stöße. Es bedarf deshalb einer Begründung, wenn hier das gleiche Problem noch einmal aufgenommen wird, zumal wir das Problem in einem wesentlich engeren Rahmen behandeln werden. Denn wir werden uns auf Streuvorgänge im feldfreien Raum beschränken.

Harries und Hertz leiten ihre Stoßzahlenformel ab aus der Hertzschen Theorie der Diffusion langsamer Elektronen in Gasen. Die Verwendung dieser Diffusionstheorie beschränkt die Gültigkeit der Resultate auf Druckbereiche, in denen die Weglänge der Elektronen klein ist gegen die Entfernung der raumbegrenzenden Platten bzw. der koaxialen Zylinder. Der in I entwickelte Formalismus zur Behandlung derartiger Elektronenstreuvorgänge setzt zwar Feldfreiheit des streuenden Mediums voraus, ist aber nicht gebunden an irgendwelche Voraussetzungen über die Dichte. Dieser Formalismus öffnet — für den feldfreien Fall — den Weg zu einer für alle Drucke gültigen Lösung des Stoßzahlenproblems. Eine derartige Erweiterung der Harries-Hertzschen Stoßzahlentheorie scheint schon deshalb geboten, weil Streuvorgänge, bei denen die Weglänge von gleicher Größenordnung ist wie die Abmessungen des Raumes, in der experimentellen Methodik eine nicht unerhebliche Rolle spielen. Außerdem ist es erst auf Grund dieses Formalismus möglich, den Einfluß zu erfassen, den die Richtungsverteilung der eintretenden Elektronen auf die Stoßzahlen hat. Wir werden sehen, daß dieser Einfluß bei kleinen Dichten erheblich ist und, wie an einem Beispiel in § 4 gezeigt wird, für die Deutung bestimmter Methoden durchaus ins Gewicht fällt. Die Beschränkung auf den feld-

* H. Bartels, ZS. f. Phys. **55**, 507, 1929.
** H. Bartels u. H. Noack, ZS. f. Phys. **64**, 465, 1930.
*** W. Harries u. G. Hertz, ZS. f. Phys. **46**, 177, 1927.

freien Fall spielt bei der Anwendung der Theorie auf Elektronenstoßprobleme keine wesentliche Rolle, da es sich, zumal in den Fällen, bei denen die Frage nach den Stoßzahlen eine Rolle spielt — z. B. Ausbeutemessungen — fast ausschließlich um Streuvorgänge im feldfreien Raum handelt.

Doch ist die Berechtigung zu einer erneuten Behandlung des Stoßzahlenproblems — selbst in diesem engeren Rahmen — noch von einer anderen Seite her zu begründen. Denn der Bereich, in dem eine formal exakte Behandlung dieses Problems für die experimentelle Methodik fruchtbar wird, greift weit über den relativ engen Rahmen der unmittelbaren Anwendung der Stoßzahlenformel hinaus. Der Gedankengang, der zur Berechnung der Stoßzahlen führt, öffnet uns nämlich gleichzeitig den Weg zu einer einfachen und übersichtlichen Behandlung verschiedener, bisher nur schwer zugänglicher Probleme, die für die Theorie der Elektronenstoßmethoden von grundlegender Wichtigkeit sind. Da die Resultate der vorliegenden Arbeit erst später in diesem Sinne ausgewertet werden sollen, beschränken wir uns hier auf den Hinweis, daß sich dieser Weg auch erst dann öffnet, wenn wir uns bei Behandlung des Stoßproblems nicht durch Benutzung der Diffusionstheorie von vornherein auf den Grenzfall hoher Drucke beschränken.

Der einzige Fall, in dem sich eine exakte Behandlung des Stoßproblems noch mit relativ einfachen Mitteln durchführen läßt, ist der Streuvorgang in dem von zwei parallelen Platten begrenzten Raum. Es liegt im Sinne unserer Zielsetzung, daß wir uns auf die Behandlung dieses Sonderfalles beschränken, denn es handelt sich weniger um die genaue Erfassung quantitativer Zusammenhänge, als darum, durch die exakte Durchrechnung eines geeigneten Spezialfalles Grundlagen für eine Klärung von Fragen prinzipieller Natur zu gewinnen. Aus dem gleichen Grunde machen wir die Annahme, daß die Elektronen an den Atomen nach allen Richtungen gleichmäßig gestreut werden.

§ 2. Die Behandlung des Stoßzahlenproblems durch Harries und Hertz. Klärung einer begrifflichen Schwierigkeit. Im Rahmen der eben formulierten Voraussetzungen präzisieren wir die Frage nach den Stoßzahlen in folgender Weise:

Elektronen treten durch die Platte A in den von den beiden parallelen Platten A und B begrenzten feldfreien Raum ein (Fig. 1). Die Zahl der pro Flächeneinheit und Zeiteinheit aus A austretenden Elektronen sowie ihre Richtungsverteilung sei an allen Punkten von A die gleiche. Alle Zusammenstöße zwischen Elektronen und Atomen verlaufen elastisch. Alle auf die Begrenzungsflächen auftreffenden Elektronen werden absorbiert. Gefragt

wird nach der Zahl der Zusammenstöße, die die Gesamtheit aller Elektronen erfahren haben, welche aus dem streuenden Medium kommend pro Zeiteinheit auf die Oberflächeneinheit von A bzw. B auftreffen.

Diese Formulierung des Problems entspricht genau der Formulierung, die Harries und Hertz dem Plattenproblem geben*. Es sei in diesem Zusammenhang hingewiesen auf den in der Einleitung zu II eingehend dargelegten Unterschied zwischen dem symmetrischen und dem unsymmetrischen Problem. Wir werden hier, wie die Formulierung zeigt, die Rechnung zunächst am symmetrischen Problem durchführen (Zahl und Richtungsverteilung der eintretenden Elektronen ist an allen Punkten der Platte A gleich) und werden erst nachträglich die Resultate auf das unsymmetrische Problem (örtlich begrenzte Elektronenquelle auf A) übertragen. Darin, daß die Reflexion an den Begrenzungsflächen vernachlässigt wird, liegt fraglos eine Beschränkung. Wir werden sie später fallen lassen. Die Lage des Koordinatensystems sei die gleiche wie in I und II. Sie ist der Fig. 1 zu entnehmen. Richtungen werden festgelegt durch den Winkel ϑ gegen die positive Richtung der X-Achse und durch das Azimut φ gegen die XZ-Ebene. Die Entfernung der beiden Platten sei a.

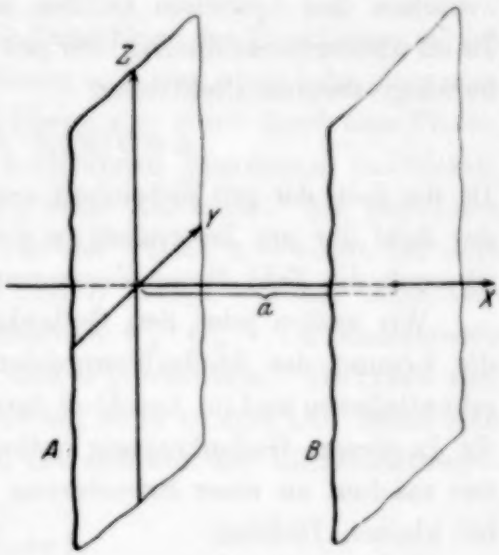


Fig. 1.

Ehe wir in die Behandlung des oben formulierten Problems eintreten, sei kurz erinnert an die Grundzüge des Formalismus, mit dem hier die Streuung langsamer Elektronen in Gasen beschrieben werden soll. Dieser Formalismus ist genau dem Formalismus zur Beschreibung optischer Streuungsvorgänge nachgebildet. Die zur Beschreibung der Elektronenstreuung dienenden Größen werden aus den entsprechenden optischen Größen einfach dadurch abgeleitet, daß in den Definitionen der optischen Größen der Begriff „Größe der Strahlungsenergie" ersetzt wird durch den Begriff „Zahl der Elektronen". So ist das Analogon zur spezifischen

* Mit dem unwesentlichen Unterschied, daß Harries und Hertz von vornherein die Zahl der Zusammenstöße berechnen, die *ein* Elektron im Durchschnitt erfahren hat, und deshalb die hier berechnete Stoßzahl noch durch die Zahl der auf dem Auffänger ankommenden Elektronen dividieren.

Intensität die von Ort und Richtung abhängige spezifische Stromdichte k; so definieren wir auch hier eine Streufunktion S, die infolge der Annahme gleichmäßiger Streuung nur vom Ort abhängt. Dem optischen Streukoeffizienten entpricht der nicht auf einen bestimmten Druck reduzierte Wirkungsquerschnitt Ramsauers. Er soll mit σ bezeichnet werden. Der Lichtgeschwindigkeit entspricht die Elektronengeschwindigkeit v, der Dichte der Strahlungsenergie die Elektronendichte ϱ. Zwischen den elektrischen Größen bestehen formal genau die gleichen Beziehungen wie zwischen den optischen Größen in der Theorie der Strahlungsstreuung. Es ist insbesondere die Zahl der pro Zeiteinheit aus dem Volumenelement $d\tau$ herausgestreuten Elektronen

$$4\pi S(xyz) \cdot d\tau = \sigma \cdot \varrho \cdot v \cdot d\tau.$$

Da die Zahl der pro Zeiteinheit aus $d\tau$ herausgestreuten Elektronen gleich der Zahl der pro Zeiteinheit in $d\tau$ stattfindenden Zusammenstöße ist, so ist auch die Zahl dieser Zusammenstöße gleich $\sigma \cdot \varrho \cdot v \cdot d\tau$.

Wir wollen jetzt den Gedankengang, auf dem Harries und Hertz die Lösung des Stoßzahlenproblems für große Dichten gewinnen, kurz rekapitulieren und im Anschluß daran eine begriffliche Schwierigkeit klären, die in diesem Gedankengang enthalten ist. Diese Klärung wird den Weg frei machen zu einer Erweiterung des Gedankenganges auf Streuprozesse bei kleinen Dichten.

Harries und Hertz gehen von folgender Überlegung aus: Von allen Elektronen, die sich innerhalb eines durch die Oberflächeneinheit begrenzten Teiles der Schicht zwischen x und $x + dx$ befinden, wird ein bestimmter Bruchteil w_A^* bzw. w_B^* im weiteren Ablauf des Streuvorgangs auf A bzw. B landen†.

Man kann somit auch die Dichte an der Stelle x zerlegen in zwei Anteile

$$w_A^* \varrho \quad \text{und} \quad w_B^* \varrho,$$

je nachdem die den Anteil ausmachenden Elektronen im weiteren Verlauf ihrer Bahn auf A und B auftreffen werden. Harries und Hertz schließen dann weiter, daß sich auch die Gesamtzahl der pro Zeiteinheit in der Schicht stattfindenden Stöße $\sigma \cdot \varrho \cdot v dx$ in dem gleichen Verhältnis in zwei Anteile

$$w_A^* \cdot \sigma \cdot \varrho \cdot v \cdot dx \quad \text{und} \quad w_B^* \cdot \sigma \cdot \varrho \cdot v \cdot dx \qquad (1)$$

zerlegen läßt, je nachdem das *stoßende* Elektron im weiteren Verlauf seiner Bewegung die Platte A oder die Platte B erreicht. Wird die Zahl der Zu-

† Harries und Hertz führen nur den hier mit w_B^* bezeichneten Bruchteil ein und nennen ihn α.

sammenstöße, die die pro Zeiteinheit auf die Oberflächeneinheit von A und B auflaufenden Elektronen erfahren haben, mit Z_A bzw. Z_B bezeichnet, so erhält man dann für die gesuchten Stoßzahlen

$$\left.\begin{aligned} Z_A &= \int_0^a w_A^* \cdot \sigma \cdot \varrho \cdot v \cdot dx, \\ Z_B &= \int_0^a w_B^* \cdot \sigma \cdot \varrho \cdot v \cdot dx. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Der Kernpunkt des Problems ist somit die Ermittlung der Funktionen $w_A^*(x)$ und $w_B^*(x)$: Harries und Hertz bedienen sich hier eines sehr eleganten Kunstgriffs. Sie ersetzen gedanklich die Ebene $x = \text{const}$ durch eine Platte, deren Punkte gleichmäßig nach allen Richtungen Elektronen emittieren, und behandeln die Ebenen A und B als reine Auffänger. Sie berechnen dann das Verhältnis der Ströme, die von der Platte $x = \text{const}$ bei dem gegebenen Gasdruck auf die Platten A und B fließen würden. Dies Verhältnis läßt sich deuten als das Verhältnis $w_A^* : w_B^*$. Da andererseits $w_A^* + w_B^* = 1$ ist, so lassen sich w_A^* und w_B^* ermitteln. Harries und Hertz finden, daß $w_B^* = x/a$ und somit $w_A^* = (a - x)/a$ ist. Setzt man in (1) den Ausdruck für die Dichte ein, der sich aus der Diffusionstheorie ergibt, so wird

$$Z_B = \tfrac{2}{3} N_0 \sigma a \dagger.$$

Harries und Hertz beschränken die Gültigkeit ihrer Resultate von vornherein durch die Voraussetzung, daß die Weglänge der Elektronen klein ist gegen den Plattenabstand a. Nötig wird diese Beschränkung natürlich schon dadurch, daß in (2) für die Dichte der aus der Diffusionstheorie abgeleitete Ausdruck eingesetzt wird und daß bei der Berechnung der w^*-Größen ebenfalls von Formeln der Diffusionstheorie Gebrauch gemacht wird. Wollen wir jedoch die Theorie von Harries und Hertz von der Beschränkung auf hohe Drucke befreien, so genügt es nicht, diese beiden Gründe für die Beschränkung zu beseitigen. Denn auch die Schlußfolge, die zu dem Ansatz (2) führt, bleibt nicht richtig, wenn man sie auf endliche Dichten des streuenden Mediums überträgt. Zerlegen wir nämlich die Gesamtzahl der Stöße, die pro Zeiteinheit in der Schicht zwischen x und $x + dx$ stattfinden — also die Stoßzahl $\sigma \varrho \cdot v \cdot dx$ —, in zwei An-

† Harries und Hertz berechnen statt dessen, wie schon oben bemerkt, die Zahl der Stöße, die *ein* Elektron im Durchschnitt erfahren hat. Diese Zahl $\overline{Z}_B$ ist gleich $\frac{1}{3} \sigma^2 a^2$.

teile, je nachdem das stoßende Elektron im weiteren Verlauf seines Weges A bzw. B erreicht, so stehen diese beiden Anteile keineswegs im Verhältnis $w_A^* : w_B^*$. Man erkennt das leicht, wenn man zum Grenzfall kleiner Dichten übergeht. Ist die Dichte sehr klein, so erreichen fast alle Elektronen, die sich zu einer bestimmten Zeit in der Schicht zwischen x und $x + dx$ befinden, die Platte B, d. h. w_B^* ist nahezu eins, w_A^* nahezu null. Von den Elektronen dagegen, die innerhalb der Schicht *Zusammenstöße* erleben, wird bei verschwindender Dichte und gleichmäßiger Streuung die Hälfte auf A, die andere Hälfte auf B auftreffen. Wir müssen also für den Bruchteil der *Stöße*, bei denen das stoßende Elektron im weiteren Verlauf seines Weges die Platte A bzw. B erreicht, statt w_A^* und w_B^* andere Bezeichnungen w_A und w_B einführen. Wollen wir die Harries-Hertzsche Theorie auf endliche Drucke erweitern, so haben wir auch in den Ausdrücken (1) und in den Formeln (2) w_A^* und w_B^* durch w_A und w_B zu ersetzen. Es ist also

$$\left.\begin{aligned} Z_A &= \int_0^a w_A(x) \cdot \sigma \cdot \varrho(x) \cdot v \cdot dx, \\ Z_B &= \int_0^a w_B(x) \cdot \sigma \cdot \varrho(x) \cdot v \cdot dx. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Auch zur Berechnung von w_A und w_B können wir uns des Kunstgriffs mit der emittierenden Platte bedienen. Doch sind die Bedingungen für die Emission der Platte anders anzusetzen als zur Berechnung von w_A^* und w_B^*.

Für größere Dichten des streuenden Mediums ist der Unterschied zwischen den w- und den w^*-Größen nur gering. Die von Harries und Hertz errechneten Stoßzahlen liefern deshalb für hohe Dichten eine sehr gute Annäherung. Für kleine Dichten dagegen wird der Unterschied, wie das obige Beispiel lehrt, erheblich.

§ 3. Die exakte Lösung des Harries-Hertzschen Stoßzahlenproblems für endliche Dichten des streuenden Mediums. Um die Stoßzahlen nach den Formeln (3) zu berechnen, bedarf es lediglich der Ermittlung der Funktionen $w_A(x)$ und $w_B(x)$. Denn die Verteilung der Elektronendichte bei endlicher Dichte des streuenden Mediums wurde schon in I und II behandelt. Zur Berechnung von w_A und w_B benutzen wir zunächst auch wieder den von Harries und Hertz angegebenen Kunstgriff: Wir ersetzen die Schicht zwischen x und $x + dx$ durch eine elektronenemittierende Platte und berechnen die Zahl der pro Zeiteinheit auf der Oberflächeneinheit von A

und B auftreffenden Elektronen $\overline{N}_A$ und $\overline{N}_B$†. Der Ort der emittierenden Platte sei zum Unterschied von der laufenden Koordinate mit x_0 bezeichnet. Damit das Verhältnis $\overline{N}_A : \overline{N}_B$ gleich dem Verhältnis $w_A : w_B$ ist, müssen jedoch zwei Bedingungen erfüllt sein:

a) Die emittierende Platte muß für Elektronen völlig durchlässig sein.

b) Die Richtungsverteilung der aus einem Flächenelement der Platte austretenden Elektronen muß genau der Richtungsverteilung entsprechen, mit der die Elektronen aus dem Raumelement der Schicht herausgestreut werden, das durch das Flächenelement der Platte ersetzt wird.

Wir wollen zunächst die Erfüllung der zweiten Forderung besprechen, indem wir sie formulieren als Bedingung für die spezifische Stromstärke $\overline{k}_0$ der aus der emittierenden Platte austretenden Elektronen. Die von dem Flächenelement df in dem Raumwinkel $d\omega$ unter dem Winkel ϑ emittierten Elektronen sind gegeben durch $\overline{k}_0(\vartheta) \cdot |\cos\vartheta|\, df \cdot d\omega$. Die Forderung b) besagt, daß diese Zahl von ϑ unabhängig sein soll. Es muß also $\overline{k}_0(\vartheta)$ umgekehrt proportional zu $|\cos\vartheta|$ sein. Wird die Gesamtzahl aller pro Zeiteinheit von der Oberflächeneinheit der Platte nach einer der beiden Seiten emittierten Elektronen mit $\overline{N}_0$ bezeichnet, so folgt

$$\overline{k}_0(\vartheta) = \frac{\overline{N}_0}{2\pi |\cos\vartheta|}.$$

Das ist eine Verteilung der Eintrittsrichtungen, die sich sehr wesentlich von den in I und II behandelten Fällen unterscheidet.

Auch die Erfüllung der ersten Forderung schafft Bedingungen, die den bisher behandelten Problemen fremd sind. Zwar teilt die emittierende Fläche den gesamten Streuraum in zwei Räume, von denen jeder dem bisher behandelten von zwei Platten begrenzten Streuraum entspricht. Aber hier können sich zwei in je einem der beiden getrennten Räume liegende Volumelemente völlig ungehindert Elektronen zustrahlen.

Infolge der komplizierten Verhältnisse läßt sich die Lösung dieses Streuproblems nicht mehr unmittelbar durch Anwendung der Beziehungen lösen, die an den früher behandelten speziellen Problemen gefunden wurden††.

† Um die nur in diesem Gedankenexperiment auftretenden Größen von den Größen zu unterscheiden, die den ursprünglichen Streuungsvorgang beschreiben, sollen sie durch Querstriche gekennzeichnet werden.

†† Bei der Berechnung von w_A^* und w_B^* liegen die Verhältnisse wesentlich anders. Die Bruchteile beziehen sich hier auf *sämtliche* Elektronen, die sich innerhalb der Schicht zwischen x und $x + dx$ befinden. Die Richtungsverteilung, mit der diese Elektronen die Schicht verlassen, ist gegeben durch das k, das bei dem ursprünglichen Streuungsprozeß am Ort der Platte herrscht. Demzufolge hat das $\overline{k}_0$ der emittierenden Platte diesem k zu gleichen. Durch

Wir müssen hier vielmehr wieder ausgehen von dem allgemeinen Ansatz für die Streufunktion. Indem wir — genau wie in I und II — die Zahl der aus einem Volumelement herausgestreuten Elektronen auf Grund der Beziehungen I (3) und I (5) ausdrücken durch die Zahl der hereingestrahlten Elektronen, erhalten wir eine Integralgleichung für die Streufunktion $\bar{S}$ dieses nur gedachten Streuvorgangs:

$$\bar{S}(x_0\, x) = \frac{N_0}{4\pi} \cdot \sigma \cdot \varkappa(\sigma |x_0 - x|) + \frac{\sigma}{2} \int_0^a \bar{S}(x_0 u)\, \varkappa(\sigma |x - u|)\, du,$$

wo $\varkappa(z)$ den Integrallogarithmus des Arguments z bezeichnet†. x_0 ist die Entfernung zwischen der emittierenden Platte und der Ebene A. Sie geht als Parameter in die Streufunktion ein, ebenso wie natürlich auch der Parameter σa, die in Weglängen gemessene Dicke der streuenden Schicht. Aus dieser Streufunktion ergeben sich, wie leicht in Analogie zu I (10) festzustellen ist, die Ströme durch die Beziehung

$$\bar{N}_A = \bar{N}_0 \varkappa_1(\sigma x_0) + 2\pi \int_0^a \varkappa_1(\sigma x) \cdot \bar{S}(x_0\, x) \cdot dx,$$

$$\bar{N}_B = \bar{N}_0 \varkappa_1[\sigma(a - x_0)] + 2\pi \int_0^a \varkappa_1[\sigma(a - x)] \cdot \bar{S}(x_0\, x)\, dx^*.$$

---

diese Festsetzung sind aber alle Elektronen, die nach Verlassen der Platte wieder in sie zurückgestreut werden, schon berücksichtigt; wir müssen also in diesem Falle die Platte als völlig *undurchlässig* behandeln. Das zur Berechnung von w_A^* und w_B^* dienende Streuproblem zerfällt somit in zwei Probleme des in I und II behandelten einfachen Typus (einfacher von zwei Platten begrenzter Raum, Elektronenquelle auf der einen Platte). Jedes dieser beiden Probleme ist außer durch den Plattenabstand (x_0 und $a - x_0$) und durch σ charakterisiert durch die Verteilung der Eintrittsrichtungen, die durch die oben gegebenen Bedingungen festgelegt ist. Beide Probleme sind nur miteinander verknüpft durch die Randbedingung, daß $\bar{k}_0$ für $\vartheta = 90°$ in beiden Fällen gleich sein soll. Ist sowohl x_0 als $a - x_0$ groß gegen die Weglänge, so wird $\bar{k}_0$ nahezu von ϑ unabhängig. Jedes der beiden Streuprobleme entspricht somit dem in I behandelten Spezialfall für große Dichte des streuenden Mediums. Das ist aber, wie ebenfalls in I gezeigt wurde, gerade der Fall, den die Hertzsche Diffusionstheorie behandelt. Und das ist auch der Weg, auf dem Harries und Hertz die in ihre Theorie eingehenden w^*-Größen berechnen. Denn im Falle großer Dichten — aber nur dann — ist die Grenzbedingung, die die Vorgänge in beiden Räumen miteinander verknüpft, äquivalent mit der Forderung, die Harries und Hertz ihrer Rechnung zugrundelegen, daß nämlich die Dichte stetig durch die emittierende Platte hindurchgehen soll.

† Der Integrallogarithmus $\varkappa(z)$ und sein n-tes Analogon $\varkappa_n(z)$ sind hier definiert durch die Gleichungen

$$\varkappa(z) = \int_1^\infty \frac{d\psi}{\psi}\, e^{-z\psi}, \qquad \varkappa_n(z) = \int_1^\infty \frac{d\psi}{\psi^{n+1}}\, e^{-z\psi}.$$

Weitere Eigenschaften der Funktionen in I, § 3.

Die Gleichungen werden übersichtlicher, wenn wir die Funktion $\frac{4\pi\overline{S}(x)}{N_0 \cdot \sigma}$ mit $\overline{\Phi}$ bezeichnen und außerdem die reduzierten Koordinaten

$$\sigma x = \xi, \quad \sigma x_0 = \xi_0, \quad \sigma u = \eta, \quad \sigma a = \alpha$$

einführen. Dann wird

$$\overline{\Phi}(\xi_0 \xi) = \varkappa |\xi_0 - \xi| + \frac{1}{2} \int_0^a \overline{\Phi}(\xi_0 \eta) \cdot \varkappa |\xi - \eta| \, d\eta, \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\overline{N}_A}{\overline{N}_0} &= \varkappa_1(\xi_0) + \frac{1}{2} \int_0^a \varkappa_1(\xi) \, \overline{\Phi}(\xi_0 \xi) \, d\xi, \\ \frac{\overline{N}_B}{\overline{N}_0} &= \varkappa_1(\alpha - \xi_0) + \frac{1}{2} \int_0^a \varkappa_1(\alpha - \xi) \, \overline{\Phi}(\xi_0 \xi) \, d\xi. \end{aligned}\right| \tag{5}$$

Ziel der Rechnung ist, das Verhältnis $\overline{N}_A : \overline{N}_B$ als Funktion von ξ_0 und α zu bestimmen.

Nach dem in I entwickelten Schema hätten wir zunächst die Integralgleichung (4) zu lösen und dann $\Phi(\xi_0 \xi)$ in (5) einzusetzen. Die spezielle Form der Integralgleichung gibt jedoch die Möglichkeit, $\overline{N}_A$ und $\overline{N}_B$ zu berechnen, ohne die Lösung der Integralgleichung explizit aufzustellen. Man sieht nämlich der Integralgleichung sofort an, daß die Funktion $\overline{\Phi}(\xi_0 \xi)$ in ξ_0 und ξ vertauschbar ist, eine Eigenschaft, die physikalisch ohne weiteres evident ist. Man kann die Gleichung deshalb auch schreiben:

$$\overline{\Phi}(\xi_0 \xi) = \varkappa |\xi_0 - \xi| + \tfrac{1}{2} \int_0^a \overline{\Phi}(\xi \eta) \cdot \varkappa |\xi_0 - \eta| \, d\eta.$$

Wir multiplizieren jetzt diese Gleichung auf beiden Seiten mit $\varkappa_1(\xi)$ und integrieren über ξ. Dann ergibt sich nach Vertauschung der Integrale im zweiten Gliede rechts

$$\int_0^a \varkappa_1(\xi) \cdot \overline{\Phi}(\xi_0 \xi) \, d\xi = \int_0^a \varkappa_1(\xi) \cdot \varkappa |\xi_0 - \xi| \, d\xi + \tfrac{1}{2} \int_0^a d\eta \, \varkappa |\xi_0 - \eta| \int_0^a \overline{\Phi}(\eta \xi) \varkappa_1(\xi) \, d\xi.$$

Wir formen diese Gleichung um, indem wir die Integrationsvariable im ersten Integral rechts statt mit ξ mit η bezeichnen, die Integrale auf der

rechten Seite zusammenziehen, auf beiden Seiten mit $\frac{1}{2}$ multiplizieren und auf beiden Seiten $\varkappa_1(\xi_0)$ addieren. Dann wird

$$\varkappa_1(\xi_0) + \tfrac{1}{2}\int_0^\alpha \varkappa_1(\xi)\cdot\overline{\Phi}(\xi_0\xi)\,d\xi$$

$$= \varkappa_1(\xi_0) + \tfrac{1}{2}\int_0^\alpha d\eta\,\varkappa|\xi_0-\eta|\,[\varkappa_1(\eta) + \tfrac{1}{2}\int_0^\alpha \overline{\Phi}(\eta\xi)\,\varkappa_1(\xi)\,d\xi]. \qquad (6)$$

Diese Gleichung ist aufzufassen als Integralgleichung für die Funktion

$$\varkappa_1(\xi_0) + \tfrac{1}{2}\int_0^\alpha \varkappa_1(\xi)\cdot\overline{\Phi}(\xi_0\xi)\,d\xi,$$

also eine Funktion von ξ_0 mit dem Parameter α. Diese Funktion ist aber nach (5) nichts anderes als der eine der gesuchten Ströme, nämlich $\frac{\overline{N}_A}{\overline{N}_0}(\xi_0\alpha)$. Als Gleichung für $\overline{N}_A/\overline{N}_0$ ergibt sich somit

$$\frac{\overline{N}_A}{\overline{N}_0}(\xi_0\alpha) = \varkappa_1(\xi_0) + \tfrac{1}{2}\int_0^\alpha \frac{\overline{N}_A}{\overline{N}_0}(\eta\alpha)\cdot\varkappa|\xi_0-\eta|\,d\eta.$$

Das ist dieselbe Integralgleichung, die in dem in I behandelten Spezialfall als Integralgleichung für die Streufunktion auftritt und die schon von Schwarzschild gelöst wurde. Wir können die Lösung aus I unmittelbar übernehmen und erhalten für den gesuchten Strom:

$$\frac{\overline{N}_A}{\overline{N}_0}(\xi_0\alpha) = 2\cdot\frac{(\alpha-\xi_0)+\frac{1}{2}+\Lambda(\xi_0\alpha)}{\alpha+1},$$

wo $\Lambda(\xi_0\alpha)$ die von Schwarzschild für verschiedene α numerisch berechnete Korrektionsfunktion ist. Nun ist aber

$$\overline{N}_A + \overline{N}_B = 2N_0$$

und ferner

$$w_A = \frac{\overline{N}_A}{2\overline{N}_0}, \qquad w_B = \frac{\overline{N}_B}{2\overline{N}_0}.$$

Also wird, wenn wir jetzt wieder einfach ξ statt ξ_0 schreiben,

$$\left.\begin{aligned} w_A(\xi) &= \frac{(\alpha-\xi)+\frac{1}{2}+\Lambda(\alpha\xi)}{\alpha+1}\,*, \\ w_B(\xi) &= \frac{\xi+\frac{1}{2}-\Lambda(\alpha\xi)}{\alpha+1}. \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

* Benutzt man die in I (19) gegebene Annäherungslösung der Schwarzschildschen Integralgleichung, so wird

$$w_A = \frac{(\alpha-\xi)+\frac{2}{3}}{\alpha+\frac{4}{3}}, \qquad w_B = \frac{\xi+\frac{2}{3}}{\alpha+\frac{4}{3}}.$$

Wir werden weiter unten von dieser Annäherung Gebrauch machen.

Fig. 2 gibt den Verlauf der Funktionen. Ist α groß gegen 1, so wird $w_B(\xi)$ für alle Punkte, die nicht in unmittelbarer Nähe der Platte A liegen, mit der von Harries und Hertz berechneten Funktion $w_B^*(\xi) = \xi/\alpha$ nahezu identisch. Das war von vornherein zu erwarten nach den Ausführungen in der Anmerkung †† auf S. 49, wo die Beziehungen zwischen dem hier gewählten und dem von Harries und Hertz eingeschlagenen Weg eingehend behandelt werden.

Die Funktionen (7) sind in die Integrale (3) einzusetzen. Wir schreiben zu dem Zwecke auch diese Integrale in reduzierten Koordinaten und führen

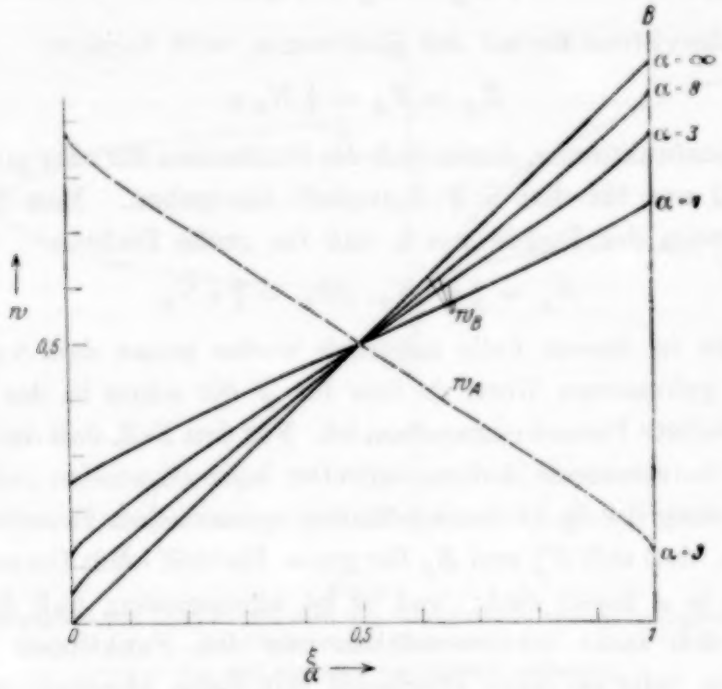


Fig. 2. Die w-Funktion für verschiedene α-Werte.

außerdem die schon in II benutzte reduzierte Dichte $\tilde{\varrho} = \varrho \cdot v/N_0$ ein. Dann wird

$$Z_A = N_0 \cdot \int_0^a w_A(\xi) \cdot \tilde{\varrho}(\xi) \cdot d\xi,$$

$$Z_B = N_0 \cdot \int_0^a w_B(\xi) \cdot \tilde{\varrho}(\xi) \cdot d\xi.$$

Die reduzierte Dichte hängt wie in II gezeigt wurde, außer von dem Parameter α noch von der Verteilung der Eintrittsrichtungen ab. Um zu erkennen, wie stark sich diese Abhängigkeit in den Stoßzahlen auswirkt, genügt es, die beiden in I und II betrachteten Spezialfälle zu behandeln. Dort werden durchgerechnet

1. der Fall, daß die spezifische Stromdichte der durch A eintretenden Elektronen von ϑ und φ unabhängig ist (früher mit Spezialfall I bezeichnet, abgekürzt S. F. I),

2. der Fall, daß alle Elektronen senkrecht zu A eintreten (abgekürzt S. E.).

Es sei zunächst das Verhalten der Stoßzahlen bei sehr kleinen und sehr großen Dichten charakterisiert. Für sehr kleine Dichten lassen sich Z_A und Z_B in erster Näherung jeweils durch die gleiche lineare Funktion darstellen:

Im S. F. I ist $$Z_A = Z_B = N_0 \alpha.$$

Bei senkrechtem Einfall der Elektronen wird dagegen

$$Z_A = Z_B = \tfrac{1}{2} N_0 \alpha.$$

Die Grenzfunktionen, denen sich die Stoßzahlen für sehr große Dichten nähern, sind nur für den S. F. I explizit anzugeben. Man findet leicht durch Einsetzen der Dichte aus I, daß für große Dichten

$$Z_A = \tfrac{4}{3} \alpha \cdot N_0, \quad Z_B = \tfrac{2}{3} \alpha N_0.$$

Z_B entspricht in diesem Falle natürlich wieder genau dem von Harries und Hertz gefundenen Wert, da hier für $\tilde{\varrho}$ die schon in der Diffusionstheorie abgeleitete Formel einzusetzen ist. Für den Fall, daß die Elektronen senkrecht in das streuende Medium eintreten, legen allgemeine Betrachtungen unter Benutzung der in II durchgeführten numerischen Berechnungen den Schluß nahe, daß sich Z_A und Z_B für große Dichten auch Grenzfunktionen nähern, die in α linear sind: und es ist anzunehmen, daß diese Grenzfunktionen sich nicht sehr wesentlich von den Funktionen des S. F. I unterscheiden, falls sie nicht überhaupt mit ihnen identisch sind.

Wir passen die Darstellung der Stoßzahlen für den ganzen Bereich $0 < \alpha < \infty$ der oben gegebenen Formulierung für die Extremfälle dadurch an, daß wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} Z_A &= N_0 \cdot \alpha \left| \frac{1}{\alpha} \int_0^\alpha w_A(\xi)\, \tilde{\varrho}(\xi)\, d\xi \right| = N_0 \cdot \alpha \cdot C_A(\alpha), \\ Z_B &= N_0 \cdot \alpha \left| \frac{1}{\alpha} \int_0^\alpha w_B(\xi)\, \tilde{\varrho}(\xi)\, d\xi \right| = N_0 \cdot \alpha \cdot C_B(\alpha), \end{aligned}\right| \tag{8}$$

und dann die Abhängigkeit der „Proportionalitätsfaktoren" C_A und C_B von α für die beiden Eintrittsrichtungsverteilungen graphisch darstellen (Fig. 3). Wir beschränken uns dabei auf den Bereich $0 < \alpha < 8$, weil

$\tilde{\varphi}(\xi)$ für senkrechten Einfall der Elektronen nur in diesem Bereich berechnet wurde (siehe II, § 2).

Es zeigt sich, daß der Einfluß der Eintrittsrichtungsverteilung in dem ganzen betrachteten α-Bereich merklich bleibt, obwohl die großen Unterschiede für ganz kleine α mit wachsendem Druck erheblich kleiner werden. Vergleicht man die Stoßzahlen mit den Werten, die aus der Rechnung von Harries und Hertz folgen würden, — es handelt sich dabei um die Stoßzahlen der auf B auflaufenden Elektronen —, so zeigt sich, daß diese Stoßzahlen zu klein ausfallen (mit Ausnahme eines Bereichs extrem kleiner Drucke bei senkrechtem Einfall der Elektronen, wo das Umgekehrte der

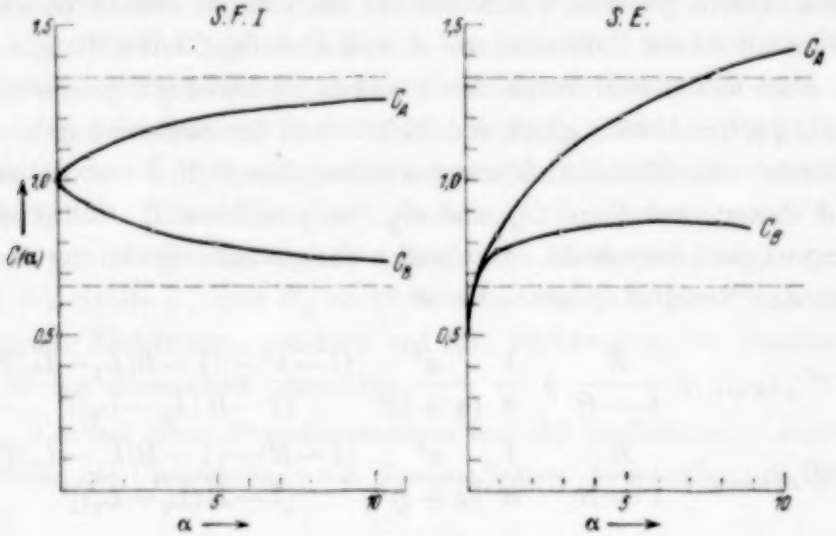


Fig. 3.
Die Abhängigkeit der $C(\alpha)$-Funktionen von Schichtdicke und Richtungsverteilung der eintretenden Elektronen.
---- C_A und C_B nach der Diffusionstheorie.

Fall ist). Doch beträgt der Fehler dieser Stoßzahlen im ganzen Bereich $0 < \alpha < \infty$ höchstens 50% und auch dieser Fehler wird nur erreicht im S. F. I für sehr kleine Drucke*.

Bei der Herleitung der Stoßzahlen wurde vorausgesetzt, daß die Elektronen beim Auftreffen auf die Platten nicht reflektiert werden. Diese Voraussetzung ist im allgemeinen nur ungenügend erfüllt. Der Reflexionskoeffizient kann sogar unter Umständen erhebliche Werte annehmen. Bei

* Die Fehler werden — jedenfalls im ganzen Bereich $0 < \alpha < 8$ — sehr viel größer, wenn man nicht die Gesamtzahlen der Stöße, sondern die mittleren Stoßzahlen eines auf B auflaufenden Elektrons, die ja Harries und Hertz eigentlich berechnen, miteinander vergleicht. Das liegt aber nur daran, daß die Diffusionstheorie für den auf B auflaufenden Strom N_B eine in diesem Bereich nicht genügende Näherung liefert.

quantitativer Auswertung von Meßergebnissen muß der Einfluß der Reflexion auf die Stoßzahlen natürlich berücksichtigt werden. Der Reflexionskoeffizient R geht in zweifacher Weise in die Formel (3) ein. Infolge der Reflexion werden nämlich sowohl die Dichte der Elektronen als auch die Funktionen w_A und w_B geändert. Die Abhängigkeit der Dichte vom Reflexionskoeffizienten ist in II, § 3 gegeben. Die Änderung, die die Funktionen w_A und w_B durch die Reflexion der Elektronen an A und B erfahren, läßt sich leicht ermitteln, wenn wir wieder die Schicht zwischen x und $x + dx$ in der oben beschriebenen Weise durch eine emittierende Platte ersetzen. Es stehen dann w_A und w_B im Falle einer von Null verschiedenen Reflexion in dem gleichen Verhältnis wie die von der emittierenden Platte unter Einfluß dieser Reflexion auf A und B auflaufenden Ströme. Diese Ströme aber lassen sich durch den gleichen Gedankengang ermitteln, der uns in II, § 3 die Abhängigkeit der Ströme von der Reflexion gab. Setzen wir außerdem die Einfallsrichtungsverteilung des S. F. I voraus, so lassen sich auf dieser Grundlage C_A und C_B für endliches R mit großer Annäherung explizit berechnen. Wir wollen die einfache Rechnung übergehen und nur das Resultat geben. Es ist

$$\left.\begin{aligned} C_A &= (C_A)_{R=0} + \frac{R}{1-R} + \frac{1}{3}\,\frac{\alpha^2}{(\alpha+\frac{4}{3})^2}\cdot\frac{(1-R)-[1-R(L_1-L_2)]^2}{[1-R(L_1-L_2)]^2}\cdot \\ C_B &= (C_B)_{R=0} + \frac{R}{1-R} + \frac{1}{3}\,\frac{\alpha^2}{(\alpha+\frac{4}{3})^2}\cdot\frac{(1-R)-[1-R(L_1-L_2)]^2}{[1-R(L_1-L_2)]^2}\cdot \end{aligned}\right\}^{*} \qquad (9)$$

Die Grundlagen, auf denen diese Formeln errechnet wurden, sind im Vergleich zu den in der Praxis gegebenen Versuchsbedingungen stark schematisiert. Sie eignen sich deshalb kaum zur quantitativen Auswertung bestimmter Versuchsergebnisse. Rein qualitativ zeigen sie jedoch, daß Versuchsergebnisse, bei deren Auswertung die Stoßzahlen eingehen, quantitativ nur vorsichtig zu bewerten sind, wenn Reflexion an den Auffängern möglich ist. Denn der Reflexionskoeffizient für Elektronen an Metallen kann schon für kleine Geschwindigkeiten Werte annehmen, bei denen $R/(1-R)$ von gleicher Größenordnung wird, wie die C-Größen. Die Formeln zeigen aber auch — was ohne Rechnung nicht ohne weiteres zu übersehen ist — daß die Erhöhung der C-Größen durch Reflexion nur relativ wenig von

---

* Es ist völlig diffuse Reflektion vorausgesetzt, doch hat — wie schon in II bemerkt — die Wahl des Reflexionsgesetzes keinen wesentlichen Einfluß auf das Resultat, L_1 bzw. L_2 geben den Bruchteil der durch A eintretenden Elektronen, die auf A bzw. B landen würden, wenn $R = 0$ wäre. Für $\tilde{\varrho}_0$ wird die Annäherungsformel I (19) benutzt.

der Dichte des streuenden Mediums abhängt. Denn der Absolutwert des dritten Terms ist für endliche Dichten stets kleiner als $\frac{1}{3} R/(1-R)$, für geringe Dichten sogar sehr viel kleiner. Es wird also für C_A die Wirkung der Reflexion durch höhere Dichten etwas verstärkt, für C_B geschwächt, doch darf man sagen, daß die Erhöhung der Stoßzahlen, die infolge Reflexion auftritt, durch die Dichte des streuenden Mediums nur wenig modifiziert wird. Wir werden in § 4 von dieser Erkenntnis Gebrauch machen, wenn wir das Ausbeuteproblem für einige zur Untersuchung des Ramaneffekts angewandte Methoden behandeln.

Bei experimentellen Anordnungen treten die Elektronen nur durch einen kleinen scharf begrenzten Bereich der Platte A in das streuende Medium ein. Nach II, § 1 lassen sich die Resultate des hier gerechneten „symmetrischen" Problems (Zahl und Richtungsverteilung der eintretenden Elektronen auf der ganzen Platte A konstant) in einfacher Weise auf das experimentell stets vorliegende „unsymmetrische" Problem umdeuten. Alle Resultate behalten ihre Gültigkeit, wenn man N_0 deutet als die Zahl der überhaupt von A pro Zeiteinheit emittierten Elektronen, und wenn wir die Zahl der Stöße Z_A und Z_B nicht beziehen auf alle pro Flächeneinheit auftreffenden Elektronen, sondern auf alle Elektronen, die überhaupt A bzw. B in der Zeiteinheit erreichen.

§ 4. Einfluß eines Fremdgaszusatzes auf die Stoßzahlen. Anwendung auf Methoden zur Untersuchung von Ramaneffekten. Wir stellen uns folgendes Problem:

In unserem von zwei Platten begrenzten Raum befinde sich ein Gemisch aus zwei Gasen G_I und G_II. Wie hängt die Zahl der Zusammenstöße, welche die auf A und B auflaufenden Elektronen mit den Atomen des Gases G_I erfahren haben — wir bezeichnen sie mit Z_{A_I} und Z_{B_I} — vom Partialdruck des Gases G_II ab?

Wir setzen voraus, daß alle Zusammenstöße elastisch verlaufen. Die Gesamtzahl der Zusammenstöße, die die auf A bzw. B auflaufenden Elektronen im Gasgemisch erfahren, ist durch (8) gegeben. Es ist

$$Z_A = (\sigma_\mathrm{I} + \sigma_\mathrm{II}) \cdot a \cdot N_0 \cdot C_A\,([\sigma_\mathrm{I} + \sigma_\mathrm{II}] \cdot a),$$
$$Z_B = (\sigma_\mathrm{I} + \sigma_\mathrm{II}) \cdot a \cdot N_0 \cdot C_B\,([\sigma_\mathrm{I} + \sigma_\mathrm{II}] \cdot a).$$

Von diesen Zusammenstößen entfällt der Bruchteil $\sigma_\mathrm{I}/(\sigma_\mathrm{I} + \sigma_\mathrm{II})$ auf Zusammenstöße mit G_I-Atomen. Also ist:

$$\left.\begin{aligned} Z_{A_\mathrm{I}} &= \sigma_\mathrm{I} a \cdot N_0 \cdot C_A\,([\sigma_\mathrm{I} + \sigma_\mathrm{II}] \cdot a), \\ Z_{B_\mathrm{I}} &= \sigma_\mathrm{I} a \cdot N_0 \cdot C_B\,([\sigma_\mathrm{I} + \sigma_\mathrm{II}] \cdot a). \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

σ_{II} geht nur in die Funktionen C_A und C_B ein, denn hier tritt die durch den Gesamtdruck gegebene reduzierte Schichtdicke als Parameter auf. Die Abhängigkeit der Größen C_A und C_B von der reduzierten Schichtdicke ist in Fig. 3 dargestellt.

Die Wirkung eines Fremdgaszusatzes auf die Stoßzahlen Z_{A_I} und Z_{B_I} ist also nicht nur vom Druck des Zusatzgases, sondern auch von der Eintrittsrichtung der Elektronen abhängig. Wir wollen annehmen, daß der Druck des Gases G_I sehr klein ist, daß also etwa $\sigma_I a \ll 1$ ist, weil nur dieser Fall experimentelles Interesse hat. Wir können dann den Einfluß des Zusatzgases auf die Stoßzahlen etwa so beschreiben: Bei senkrechtem Eintritt der Elektronen werden sowohl Z_{A_I} als auch Z_{B_I} durch den Gaszusatz vergrößert. In dem anderen Grenzfall — die spezifische Stromdichte der eintretenden Elektronen von der Richtung unabhängig — wächst nur Z_{A_I}, während Z_{B_I} sinkt. Bei sehr hohen Drucken nähern sich sowohl Z_{A_I} als Z_{B_I} Grenzwerten, die, wie schon in § 3 angedeutet wurde, nicht sehr stark von der Richtungsverteilung der einfallenden Elektronen abhängen können. Auf jeden Fall sind aber auch diese Grenzwerte von gleicher Größenordnung wie die Stoßzahlen ohne Fremdgaszusatz.

Dieses Resultat war zu erwarten, denn in II wurde schon gezeigt, daß die Gesamtzahl aller im streuenden Medium stattfindenden Zusammenstöße mit G_I-Atomen — also $Z_{A_I} + Z_{B_I}$ — durch den Gaszusatz nicht erheblich modifiziert wird.

Genau die gleichen Überlegungen gelten natürlich auch für die entsprechenden optischen Streuvorgänge. Das optische Analogon liegt vor, wenn die Streuung im Medium auf zwei physikalisch trennbare Ursachen zurückzuführen ist, so daß man jeder dieser Ursachen einen Streukoeffizienten σ_I bzw. σ_{II} zuordnen kann. Es bedeuten dann Z_{A_I} bzw. Z_{B_I} die Zahl der 1-Einzelstreuungen, die die aus A bzw. B austretenden Photonen erfahren haben.

Wir wollen diese Überlegungen anwenden, um bestimmte Methoden zur Untersuchung von Ramaneffekten etwas näher zu betrachten. Es ist in letzter Zeit mehrfach empfohlen, die zu untersuchende Substanz künstlich zu trüben*, bei festen Körpern, indem man sie zerkleinert und eventuell in eine Flüssigkeit mit anderem Brechungsindex einfüllt, bei Flüssigkeiten, indem man ihr ein indifferentes Pulver mit einem anderen Brechungsindex beimischt. Für feste Körper hat dieses Verfahren jedenfalls den großen Vorzug, daß man keine größeren fehlerfreien Kristalle braucht. Es wurde

* A. C. Menzies, Nature **124**, 511, 1929; R. Bär, Nature **124**, 692, 1929; W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930.

aber auch darauf hingewiesen, daß das Licht durch die Streuung gezwungen wird, einen längeren Weg in dem zu untersuchenden Medium zurückzulegen, und daß demzufolge bei gleicher, einfallender Lichtmenge und gleicher Schichtdicke des zu untersuchenden Mediums die Ausbeute an Ramanstrahlung wesentlich vergrößert wird. Wir wollen untersuchen, inwiefern diese Erwartung begründet ist.

Wir betrachten zunächst nur den einfachsten Fall — eine Flüssigkeit, die durch ein indifferentes Pulver getrübt wird. Wir nehmen wieder an, daß das Medium durch zwei parallele Ebenen A und B begrenzt wird und daß das Licht durch A in die Flüssigkeit eingestrahlt wird. Wir fragen: Wie wird bei gleicher einfallender Intensität die Intensität der durch A und B austretenden Ramanstrahlung durch eine künstliche Trübung beeinflußt?

Wir setzen voraus, daß die durch den Ramaneffekt hervorgerufene geringe Wellenlängenänderung den Streukoeffizienten nicht wesentlich beeinflußt, daß also die Bewegung des Lichtquants im streuenden Medium durch einen Ramaneffekt nicht beeinflußt wird*. Es entspricht dann der Gesamtstreuung an der Flüssigkeit — also Tyndallstreuung + Ramanstreuung — der Streukoeffizient σ_{I}, und es entspricht der Streuung an dem trübenden Pulver der Streukoeffizient σ_{II}. Die Zahl der Einzelstreuungen an den Flüssigkeitsmolekülen, die die aus A bzw. B austretenden Photonen erfahren haben, werden durch (10) gegeben. Ein bestimmter Bruchteil μ dieser Streuakte ist von Ramaneffekten begleitet. Man erhält also die Zahl der Ramanstreuungen, die die aus A und B austretenden Photonen erfahren haben, indem man die Formeln (10) mit dem konstanten Faktor μ multipliziert. Wir beschränken uns zunächst auf die Betrachtung der aus B austretenden Strahlung.

Fälle, in denen ein aus B austretendes Lichtquant zwei Ramanstreuungen erfahren hat, sind im allgemeinen sehr unwahrscheinlich und zu vernachlässigen. Denn die durchschnittliche Zahl der Ramanstreuungen, die ein durch B austretendes Photon erfahren hat, ist von der Größenordnung

$$\mu \cdot \sigma_{\mathrm{I}} \cdot a\,(\sigma_{\mathrm{I}} + \sigma_{\mathrm{II}}) \cdot a^{**}.$$

* Diese Voraussetzung ist nötig, wenn wir die in § 3 abgeleiteten Stoßzahlenformeln benutzen wollen. Sie wird im allgemeinen auch mit genügender Genauigkeit erfüllt sein. Für das Resultat ist sie unwesentlich. Das läßt sich jedoch erst später in anderem Zusammenhang zeigen.

** Nämlich gleich der Größenordnung von $\frac{\mu \cdot Z_B}{N_E}$.

Nun ist μ von der Größenordnung 10^{-3}. $\sigma_I a$ ist ebenfalls sehr klein gegen 1. Es wird also selbst bei starken Trübungen die Größenordnung von $\mu \cdot \sigma_I a \cdot (\sigma_I + \sigma_{II}) \cdot a$ kleiner als 1 sein. Infolgedessen ist $\mu \cdot Z_B$ bis auf einen belanglosen Proportionalitätsfaktor gleich der Intensität der durch B austretenden Ramanstrahlung.

Wir haben schon oben gesehen, daß Z_B nicht nur durch den Druck des Zusatzgases, sondern auch durch die Eintrittsrichtungsverteilung bestimmt wird. Wir haben also das oben formulierte Problem jetzt so zu fassen:

Wie hängt bei gleicher einfallender Intensität — also bei konstantgehaltenem N_0 — die Intensität der aus B austretenden Ramanstrahlung von der Eintrittsrichtungsverteilung der einfallenden Intensität und vom Grad der künstlichen Trübung ab?

Wie oben handelt es sich auch hier lediglich um die Abhängigkeit der Größen C von den oben genannten Faktoren. Die Fig. 3 zeigt sofort, daß wir — wenn $\sigma_I a$ klein ist gegen 1 — die beste Ramanausbeute dann haben, wenn wir das Licht so einfallen lassen, daß die spezifische Intensität vom Einfallswinkel nicht abhängt, und wenn wir ohne künstliche Trübung arbeiten. Jede Zusatztrübung wirkt bei dieser Verteilung der Eintrittsrichtungen auf die Ausbeute nachteilig. Bei senkrechtem Eintritt der Intensität ist eine Ausbeute ohne Zusatztrübung nur halb so groß als bei der eben behandelten Richtungsverteilung. Hier wirkt die Zusatztrübung sich günstig aus, sie hebt die Ausbeute im günstigsten Falle um etwa 70%. Trotz dieser durch eine Trübung erzwungenen Ausbeuteverbesserung bleibt aber die Ausbeute stets unter dem Wert ohne Trübung, der bei der günstigeren Eintrittsrichtungsverteilung erzielt wird.

Man kann also die Wirkung der Trübung durch die durch B austretende Strahlung so formulieren:

Die künstliche Trübung einer Flüssigkeit bringt bei günstiger Verteilung der Einfallsrichtungen keine Erhöhung der Ausbeute. Sie kann aber die Wirkung einer an sich ungünstigen Richtungsverteilung der eintretenden Strahlung zum Teil kompensieren.

Für die aus A austretende Strahlung liegen die Verhältnisse etwas günstiger. Hier bewirkt die Trübung bei beiden Eintrittsrichtungsverteilungen eine Erhöhung der Ausbeute. Doch sind auch hier der Erhöhung enge Grenzen gesetzt, wenn man sie vergleicht mit der beim S. F. I. ohne Trübung erreichbaren Ausbeute.

Daß die Trübung die Ausbeute nicht wesentlich beeinflußt, läßt sich auch ohne Rechnung verstehen. Die Gesamtausbeute an Ramanstrahlung

ist lediglich abhängig von der Gesamtsumme der Lichtwege, die die pro Zeiteinheit durch A eintretenden Photonen in dem streuenden Medium zurücklegen. Und diese Summe der Lichtwege wird entgegen der mehrfach geäußerten Annahme durch die Trübung keineswegs wesentlich erhöht. Ist das Medium nicht getrübt, so durchsetzen die eintretenden Photonen das ganze Medium geradlinig. Infolge der Trübung erreicht nur ein Bruchteil der eintretenden Elektronen die andere Seite der Schicht, während die anderen durch A zurückgestreut werden. Die Photonen, die das Medium durchsetzen, werden allerdings im Durchschnitt eine erhebliche Vergrößerung ihres Lichtweges erfahren. Doch wird diese Vergrößerung in der Gesamtsumme kompensiert durch die zum Teil sehr kleinen Lichtwege der rückgestreuten Photonen.

Diese Bemerkungen müssen jedoch nach zwei Richtungen ergänzt werden:

Zunächst sei darauf hingewiesen, daß sich die Betrachtungen ohne wesentliche Änderung auch auf die Untersuchung von Kristallpulvern übertragen lassen, obgleich hier die Verhältnisse ein wenig anders liegen. Denn hier ist wesentlich für die Ausbeute die Streuung innerhalb der trübenden Teilchen.

Zweitens wurde bisher stillschweigend vorausgesetzt, daß alle Strahlen, die aus dem streuenden Medium kommend, auf die Begrenzungsflächen A und B auftreffen, aus dem Medium austreten. Das ist nun offenbar nicht der Fall. Denn da es sich um den Übergang von einem dichteren in ein dünneres Medium handelt, wird stets ein erheblicher Bruchteil der Strahlen an A und B in das Medium zurückreflektiert. Die Formeln (9) und (10) zeigen, daß Reflexion auf jeden Fall die Ausbeute erhöht, daß aber der Grad dieser Erhöhung im wesentlichen durch den Reflexionskoeffizienten allein und nicht durch die Trübung gegeben wird. Auch dann also, wenn Reflexion vorhanden ist, kann eine Trübung keine größere Erhöhung der Ausbeute hervorrufen.

Ganz klar tritt die Bedeutung dieser Überlegung aber erst dann zutage, wenn wir jetzt im Anschluß an die Formeln (10) alle Faktoren zusammenfassen, die die Ausbeute an Ramanstrahlung bestimmen. Das Resultat ist so zu formulieren:

Wesentlich beeinflussen läßt sich die Ausbeute an Ramanstrahlung nur durch die Vergrößerung der Schichtdicke a und durch die Reflexion an A und B. Im Vergleich mit diesen Faktoren spielt die künstliche Trübung eine ganz untergeordnete Rolle. Sie wird sich unter Umständen sogar ungünstig auswirken.

Diese Ergebnisse sind gewonnen am Streuprozeß in einem von zwei Platten begrenzten Medium. In II, § 6c und § 8 wurde gezeigt, daß sich dieser Streuprozeß optisch realisieren läßt in einem vollkommen regulär reflektierenden Zylinder, dessen Enden mit durchsichtigen Platten abgeschlossen sind. Nahezu realisiert ist dieser Fall in der von Bär benutzten Apparatur. Bär beobachtet das aus dem Zylinder zurückgestreute Licht. Das Licht tritt in stark divergentem Bündel in den Zylinder ein. Eine künstliche Erhöhung der Streuung findet nicht statt. In unserer Darstellung wird der Fall wiedergegeben durch die Eintrittsrichtungsverteilung des S. F. I., sehr kleines $\sigma_I a$ und verschwindendes σ_{II}, Verhältnisse, die, wie oben schon hervorgehoben wurde, eine sehr günstige Ausbeute geben. Wesentliche Erhöhung der Ausbeute ist hier nur zu erzwingen durch Verlängerung des Rohres, während eine künstliche Trübung nur einen unbedeutenden Effekt hervorrufen würde*.

Die Ergebnisse der Rechnung lassen sich jedoch in der qualitativen Form, in der sie oben formuliert werden, ohne weiteres auf die Streuung in beliebig geformtem Körper übertragen. Im ungetrübten Körper hängt die Ramanausbeute wesentlich ab von der Richtungsverteilung der eintretenden Strahlen. Denn durch sie wird die Gesamtweglänge der Strahlen innerhalb des Körpers bestimmt. Es gibt für jede Körperform eine Richtungsverteilung, bei der die von den Strahlen im Körper zurückgelegte mittlere Wegstrecke einen optimal günstigen Wert hat. (Bei der Kugel z. B., wenn alle Strahlen durch den Mittelpunkt gehen.) Wir können diesen Fall leicht auf die oben durchgerechneten Verhältnisse beziehen. Denn bei sehr kleinem $\sigma_I a$ (ungetrübtes Medium) bekommen wir in unserem von zwei Platten begrenzten Raum die gleiche Ausbeute, wenn die beiden Ebenen gerade im Abstand dieser günstigen mittleren Wegstrecke stehen und wir die gleiche Lichtmenge senkrecht einfallen lassen. Denn dann sind die Lichtwege in dem allseitig begrenzten Körper und in unserer Platte etwa die gleichen. In diesem von zwei Platten begrenzten Raum würde bei senkrechtem Eintritt des Lichtes eine Trübung eine Erhöhung der Ausbeute bedeuten. Wir sahen jedoch schon oben, daß eine Trübung neben optischen Wegstrecken, die gegen den Durchschnittsweg im ungetrübten Medium stark vergrößert sind, auch Wegstrecken schafft, die sehr viel kleiner sind. Und gerade diese letzte Wirkung muß sich in einem Medium, das allseitig endlich begrenzt ist, sehr viel stärker zeigen, als in unserem

* Außerdem würde die künstliche Trübung das in diesem Falle sehr günstige Verhältnis zwischen der Intensität der Ramanstrahlung und der Intensität der ungeänderten Frequenz zerstören.

plattenbegrenzten Raum, der nach zwei aufeinander senkrechten Richtungen unendlich ausgedehnt ist. Da nun schon in dem von Platten begrenzten Raum die durch Trübung bei senkrechtem Einfall erzielte Ausbeuteerhöhung nur begrenzt ist — die Ausbeute wird, wie Fig. 3 zeigt, im Mittel etwa auf das Doppelte erhöht —, so ist in dem allseitig endlich begrenzten Raum, der in der eben beschriebenen Weise mit dem Plattenraum in Beziehung gesetzt wird, die Wirkung der Trübung sicher viel kleiner, wenn nicht überhaupt eine Senkung der Ausbeute stattfindet.

Wir können also zusammenfassen:

Wenn sich überhaupt durch künstliche Trübung der Substanz eine Erhöhung der Ausbeute auch im Vergleich zur günstigsten Lichtverteilung im ungetrübten Medium erzielen läßt, so ist diese sicher nur gering. Jedenfalls sind die Möglichkeiten, die eine Hebung der Ausbeute durch Trübung bietet, gar nicht zu vergleichen mit den Möglichkeiten, die die Vergrößerung der Schichtdicke und die Reflexion an den Begrenzungsflächen geben.

Es sei am Schluß noch einmal betont, daß der große Vorteil, den die Ramanuntersuchung von Pulver bietet, wenn große Kristallstücke nicht zur Verfügung stehen, durch diese Überlegungen natürlich nicht berührt wird. Es sollte nur gezeigt werden, daß die Erwartung, durch künstliche Trübung ließe sich infolge der Vergrößerung der Lichtwege die Ausbeute ähnlich steigern wie durch Vergrößerung der Schichtdicke, nicht berechtigt ist.

Danzig, Technische Hochschule, Dezember 1930.

Über den Ursprung der durchdringenden Korpuskularstrahlung der Atmosphäre.

Von **Bruno Rossi**, zurzeit in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1931.)

Die Absorbierbarkeit der durchdringenden Korpuskularstrahlung wurde direkt mit derjenigen der Ultrastrahlung verglichen. Es ergab sich ein kleiner Unterschied, der auf eine im Absorber entstehende Korpuskularstrahlung zurückgeführt werden kann. Sollte aber die ganze im Meeresniveau beobachtete Korpuskularstrahlung als eine in der Erdatmosphäre ausgelöste Sekundärstrahlung angesehen werden, dann würden die Versuchsresultate zu dem Schluß zwingen, daß die Korpuskularstrahlen wesentlich durchdringender als die sie erzeugenden γ-Strahlen sein müßten.

1. Problemstellung. Der heutige Stand der Frage nach dem Wesen der Ultrastrahlung (Höhenstrahlung) kann folgendermaßen gekennzeichnet werden. Die grundlegenden Versuche von Bothe und Kolhörster* haben eine Korpuskularstrahlung von so großem Durchdringungsvermögen nachgewiesen, daß auf sie alle bisher bekannten Wirkungen der Ultrastrahlung zurückgeführt werden können. Die Annahme, daß diese Korpuskularstrahlung von einer γ-Strahlung in der Erdatmosphäre erzeugt wird und nicht die primäre Ultrastrahlung selbst darstellt, wird durch keine Erfahrungstatsache belegt, kann aber nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden**. Gegen diese Annahme scheint zwar zunächst zu sprechen, daß die Energie dieser γ-Strahlung, nach der Formel von Klein und Nishina aus ihrem Absorptionskoeffizienten berechnet, sich *kleiner* ergeben würde als die Energie der unter gleichen Bedingungen beobachteten Korpuskularstrahlen. Da aber die Anwendung der Formel von Klein und Nishina auf so harte Strahlen eine ziemlich willkürliche Extrapolation darstellt, kann dieser Einwand nicht als stichhaltig gelten***. Somit bedarf die Frage nach dem *Ursprung* der Korpuskularstrahlung, welche die Ultrastrahlungserscheinungen hervorruft, noch der genaueren Prüfung.

---

* Das Wesen der Höhenstrahlung. ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929.

** Vom Einfluß des erdmagnetischen Feldes, der im Falle einer primären Elektronenstrahlung erwartet werden könnte, wird hier abgesehen, weil diese Frage experimentell und theoretisch noch zu wenig geklärt ist.

*** Es ist zu bemerken, daß schon im Gebiet der radioaktiven γ-Strahlen von verschiedenen Autoren (C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930; L. Meitner u. H. H. Hupfeld, Die Naturwissensch. **18**, 534, 1930) Abweichungen von der Formel von Klein und Nishina festgestellt wurden.

Jedenfalls steht fest, daß nur die Korpuskularstrahlung (mag sie primären oder sekundären Ursprungs sein) von unseren Meßapparaten direkt wahrgenommen wird. Unter „Intensität der Ultrastrahlung" ist daher die Intensität der lokal vorhandenen Korpuskularstrahlung zu verstehen; und die sogenannte „Absorbierbarkeit der Ultrastrahlung" wird gewöhnlich auf Grund des Intensitätsunterschieds der Korpuskularstrahlung oberhalb und unterhalb einer bestimmten Absorberschicht definiert; sie sollte genau mit der Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung übereinstimmen, wenn die *ganze* Korpuskularstrahlung ihren Ursprung *oberhalb* des Absorbers hat. Falls dagegen in der Absorberschicht selbst neue Korpuskularstrahlen durch eine γ-Strahlung ausgelöst werden, wird die Absorbierbarkeit der Ultrastrahlung kleiner sein als diejenige der Korpuskularstrahlung: sie wird aber auch von der Absorbierbarkeit der γ-Strahlung im allgemeinen verschieden sein, außer wenn die γ-Strahlung homogen und im Gleichgewicht (gesättigt) mit ihrer sekundären Korpuskularstrahlung ist. Die strenge Unterscheidung dieser drei Absorptionsgrößen ist für das Folgende von entscheidender Wichtigkeit.

In den Versuchen von Bothe und Kolhörster wurde, wie bekannt, die Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung durch einen 4,5 cm dicken Goldblock gemessen und dann mit derjenigen der Ultrastrahlung selbst verglichen, wie sie sich aus den Messungen anderer Forscher ergeben hatte; es zeigte sich Übereinstimmung innerhalb der Grenzen der beiderseitigen Meßgenauigkeit. Da sich aber, je nach den geometrischen Verhältnissen der Versuchsanordnung, ziemlich verschiedene Absorptionskoeffizienten ergeben, konnte auf diese Weise die Möglichkeit eines *kleinen* Unterschiedes zwischen den beiden Größen nicht ausgeschlossen werden. Außerdem wurden die Versuche von Bothe und Kolhörster kritisiert*, weil sie im Übergangsgebiet Luft—Gold ausgeführt worden sind. Man wies darauf hin, daß auch der gewöhnlich beobachtete Intensitätsabfall der Ultrastrahlung in diesem Gebiet stark von der Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung beeinflußt sein könnte**.

Von diesem Gesichtspunkt aus schien es angebracht, die Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung mit derjenigen der Ultrastrahlung selbst direkt und unter möglichst denselben Bedingungen zu vergleichen, um zu entscheiden, ob in dem Absorber neue Korpuskularstrahlen entstehen, wobei durch passende Vorfilterung dafür zu sorgen war, daß das Übergangsgebiet vermieden wurde.

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **64**, 48, 1930.
** D. Skobelzyn, ebenda **54**, 686, 1929.

2. Versuchsanordnung. In der Fig. 1 ist die Versuchsanordnung dargestellt, die im wesentlichen derjenigen von Bothe und Kolhörster sehr nahe kommt. Die beiden Zählrohre Z_1, Z_2 sind aus 1 mm starkem Zink hergestellt und mit Ebonitstopfen verschlossen. Sie haben innen einen Durchmesser von 5 cm und eine Länge von 19 cm. Da in der unmittelbaren Nähe der Stopfen die Wirkungsweise der Zählrohre wegen elektrischer Aufladungen des Ebonits unregelmäßig sein könnte*, wurden die empfindlichen Drähte beiderseits an 1 mm starken Zinkdrähten befestigt, die 2 cm weit durch die Stopfen in das Innere ragten und wegen ihrer Stärke

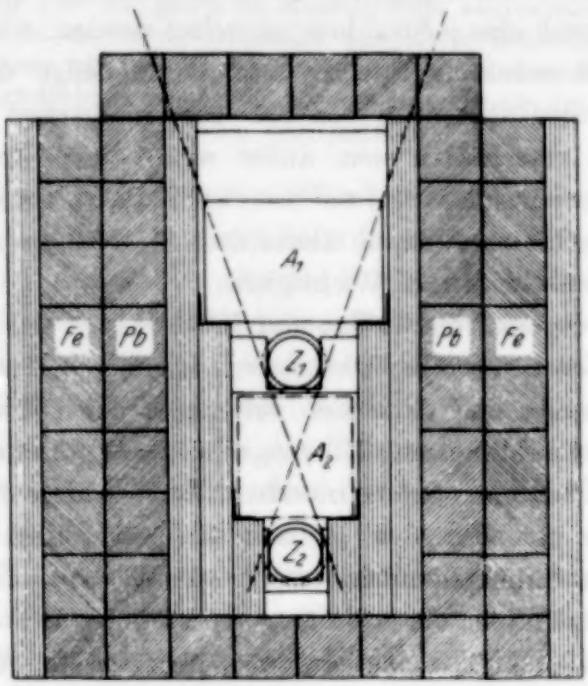


Fig. 1.

für die Zählung unwirksam waren. Die wirksame Länge der Zählrohre betrug daher nur 15 cm. Die Zählrohre wurden mit trockener emanations- und staubfreier Luft von 4 cm Hg-Druck gefüllt. Die Arbeitsspannung betrug etwa — 1300 Volt. Sämtliche Versuche wurden mit denselben beiden Zählrohren ausgeführt; im Laufe mehrerer Monate konnte keine merkliche Änderung in ihrer Arbeitsspannung festgestellt werden.

Die Zählrohre waren in einen Panzer eingebaut, der seitlich aus 5 cm Blei (innen) plus 5 cm Eisen (außen) bestand, oben und unten aus 5 cm Blei. Die Panzerdecke diente gleichzeitig zur Vorfilterung der Strahlung.

* Vgl. H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **30**, 489, 1929.

Der Panzer war aus Klötzen von $5 \times 5 \times 65$ cm³ hergestellt und mit Holzbrettern zusammengehalten*. An den Holzbrettern waren die Halter für die Zählrohre befestigt, die sich übereinander in einem Abstand von 15,7 cm (von Achse zu Achse gemessen) befanden. Über die Zählrohre oder zwischen sie konnten, auf passenden Messingschienen, die Absorberschichten gebracht werden. Die obere Absorberschicht A_1 bestand aus sechs Bleiklötzen von 9,7 cm Dicke mit einer gesamten Oberfläche von 14×60 cm², durch welche das ganze, durch die beiden Zählrohre definierte Strahlenbündel abgeschirmt war. Zwischen den Zählrohren bestand die Absorberschicht A_2 aus zwei derselben Klötze mit einer Gesamtfläche von $9{,}5 \times 28$ cm² und wiederum einer Dicke von 9,7 cm. Die Klötze wurden als γ-strahlungsfrei befunden und auf Homogenität durch Wägen geprüft. Der Panzer war vorn und hinten offen, um den Absorber bequem hinein- und herausbringen zu können; er reichte jedoch aus, um die Umgebungsstrahlung weitgehend zu unterdrücken; letztere konnte übrigens nicht direkt Koinzidenzen hervorrufen**; sie wurde nur deshalb abgeschirmt, um die Zahl der zufälligen Koinzidenzen möglichst herabzudrücken.

Die ganze Vorrichtung befand sich etwa in der Mitte eines großen Raumes im obersten Stock des Hauptgebäudes der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt; die Ultrastrahlung hatte, bevor sie auf die Panzerdecke traf, eine Ziegel- und Betonschicht zu durchsetzen mit einer gesamten Dicke von rund 20 g/cm². Die Strahlen verliefen dann ausschließlich in Blei, so daß kein wesentlicher Übergangseffekt befürchtet zu werden brauchte. Die Tiefe unserer Apparatur unter der oberen Grenze der Atmosphäre betrug 1110 g/cm², von denen 1033 auf die Luftschicht, 20 auf das Dachgewölbe, 57 auf die Panzerdecke entfielen.

3. Prinzip der Versuche. Wie bei den Versuchen von Bothe und Kolhörster verlaufen die Messungen so, daß man die gleichzeitigen Ausschläge beobachtet, die den Durchgang einer und derselben Korpuskel durch die beiden Zählrohre anzeigen.

Es wurde von Bothe und Kolhörster ausführlich nachgewiesen, daß solche Koinzidenzen nur von einer Korpuskularstrahlung erzeugt werden können. Wird daher die Absorberschicht zwischen die beiden Zählrohre gebracht, so gibt die Abnahme in der Häufigkeit der Koinzidenzen unmittelbar die Absorbierbarkeit dieser Korpuskularstrahlung; denn die etwa im Absorber ausgelösten Sekundärstrahlen ergeben keine Koinzidenzen,

* Die Bleiklötze waren von der Kali-Forschungsanstalt freundlicherweise Herrn Prof. Bothe zur Verfügung gestellt worden.

** W. Bothe u. W. Kolhörster, a. a. O.

da sie nur eines der beiden Zählrohre treffen können. Wenn man dagegen den Absorber *über* die beiden Zählrohre bringt, so wird zwar die schon vorhandene Korpuskularstrahlung in demselben Maße geschwächt, wie im früheren Falle: hinzu kommen aber (nach der γ-Strahlungshypothese) die im Absorber neu entstehenden Strahlenteilchen, welche nun Koinzidenzen hervorrufen können. Die beobachtete Abnahme der Koinzidenzen sollte also kleiner sein, als wenn das Blei sich zwischen den beiden Zählrohren befindet; durch diese Abnahme wird, wie oben erwähnt, die sogenannte „Absorbierbarkeit der Ultrastrahlung" definiert.

In jedem Falle wird offenbar durch den Häufigkeitsunterschied der Koinzidenzen, die man mit dem Bleiabsorber über den beiden Zählrohren bzw. zwischen denselben beobachtet, die im Absorber selbst ausgelöste Sekundärstrahlung gemessen. Ist kein Unterschied vorhanden, so müssen wir schließen, daß die primäre Ultrastrahlung selbst eine Korpuskularstrahlung ist.

4. Meßverfahren. Es war eine ziemlich große Genauigkeit notwendig, weil man aus den Messungen von Bothe und Kolhörster schon wußte, daß, wenn überhaupt ein Unterschied zwischen der Absorbierbarkeit der Ultrastrahlung und derjenigen der Korpuskularstrahlung besteht, dieser nicht bedeutend sein kann. Es waren also sehr viele Koinzidenzen zu zählen, um die statistischen Schwankungen klein genug zu machen. Da die koinzidierenden Ausschläge nur einen kleinen Bruchteil der Ausschläge selbst ausmachen (in den vorliegenden Versuchen etwa 4%), so wäre es wohl kaum möglich gewesen, mit der früher angewandten, ziemlich schwerfälligen photographischen Registrierungsmethode eine genügende Genauigkeit zu erreichen. Indessen haben die automatischen Registrierungsmethoden für Koinzidenzen, die neuerdings von Bothe* und von dem Verfasser** ausgearbeitet worden sind, die Möglichkeit zu sehr ausgedehnten Versuchsreihen eröffnet.

Bei unseren Versuchen wurde das von Bothe angegebene Verfahren der Doppelgitterröhren angewandt und die Koinzidenzen mit einem Gesprächszähler summiert. Durch passende Wahl der Kapazitäten und der Widerstände konnte ein außerordentlich gutes Auflösungsvermögen erreicht werden. Dieses wurde durch Zählung der zufälligen Koinzidenzen gemessen, die bei auseinandergelegten Zählrohren auftraten. Solche Zählungen erfolgten fast täglich; insgesamt wurden in 29 Stunden 21 Min. 152 zufällige Koinzidenzen gezählt: im Mittel also 5.2/Stunde. Bei diesen

* W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1929.

** B. Rossi, Nature **125**, 636, 1930; Rend. Lincei **11**, 831, 1930.

Messungen gab das eine der beiden Zählrohre, das sich im Panzer befand, im Mittel 52 Ausschläge/Minute; das andere, das aus dem Panzer entfernt wurde, 109/Minute. Aus der bekannten Formel

$$\tau = \frac{\nu}{2 N_1 N_2},$$

wo τ die wirksame Dauer eines Ausschlags bedeutet, ν die Anzahl der zufälligen Koinzidenzen, N_1 bzw. N_2 die Anzahlen der einzelnen Ausschläge in der Zeiteinheit, berechnet man

$$\tau = 4{,}6 \cdot 10^{-4} \text{ sec}.$$

Aus den Überlegungen der vorigen Ziffer geht hervor, daß das Hauptinteresse in der Messung des Häufigkeitsunterschieds der Koinzidenzen liegt, die mit der Bleischicht über und zwischen den beiden Zählrohren auftreten. Die genaue Kenntnis des Absolutwerts der Absorbierbarkeit der Ultrastrahlung bzw. der Korpuskularstrahlung ist dagegen prinzipiell nicht so wichtig. Es wurde daher mit mäßiger Genauigkeit die Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung bestimmt und durch zahlreichere Versuche das eventuelle Entstehen sekundärer Korpuskularstrahlen im Absorber möglichst genau geprüft.

Um systematische Fehler so weit wie möglich zu vermeiden, wurden die zu vergleichenden Messungen immer abwechselnd durchgeführt; und zwar in der Weise, daß die zeitlichen „Schwerpunkte" der beiden Meßreihen (z. B. Blei oben und Blei in der Mitte) zusammenfielen (vgl. Tabelle 2). Diese Maßnahme war deshalb angebracht, weil die Intensität der Ultrastrahlung Schwankungen unterworfen ist und außerdem auch die Empfindlichkeit der Zählrohre sich allmählich ändern könnte, obwohl dies nicht direkt beobachtet wurde.

Aus dem Vergleich der Häufigkeit der Koinzidenzen bei den verschiedenen Meßreihen (siehe z. B. Tabelle 1) ist eine Veränderung der Koinzidenzempfindlichkeit der Anordnung zu erkennen. Sie ist durch die Zählspannung bedingt, die von einer Meßreihe zur anderen etwas variierte und kann die Zuverlässigkeit der Resultate nicht in Frage stellen, weil im Laufe jeder *einzelnen* Meßreihe die Zählspannung praktisch konstant war (vgl. hierzu auch Ziffer 6 am Schluß).

5. Die Absorbierbarkeit der Korpuskularstrahlung. Es wurden die Koinzidenzen abwechselnd mit Blei zwischen den beiden Zählrohren und ohne Blei gezählt. Die Resultate dieser Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Versuchsreihe Nr.	Ohne Absorber		Mit 9,7 cm Blei	
	Versuchsdauer	Koinzidenzen	Versuchsdauer	Koinzidenzen
1	3 h	298	3 h	244
2	2 h	203	2 h	155
3	2 h	192	2 h	160
4	2 h	259	2 h	219
5	3 h	398	3 h	351
6	2 h	289	2 h	249
7	2 h	338	2 h	290
8	4 h 30 m	900	4 h 30 m	757
Σ	20 h 30 m	2877	20 h 30 m	2425
Zufällige Koinzidenzen (berechnet)	20 h 30 m	58	20 h 30 m	54
Systematische Koinzidenzen	20 h 30 m	2819	20 h 30 m	2371

Die Zahl der zufälligen Koinzidenzen, die von den beobachteten abzuziehen sind, wurde mittels der schon angegebenen Formel aus dem Auflösungsvermögen und aus der Häufigkeit der einzelnen Ausschläge berechnet. Für das obere Zählrohr war diese Häufigkeit 55 Ausschläge in der Minute; für das untere 56 ohne bzw. 52 mit dem Absorber*.

Das Gesamtergebnis ist, daß das Hereinbringen des Bleiabsorbers die Zahl von 2819 systematischen Koinzidenzen auf 2371 herunterdrückt, d. h. um 448. Der mittlere Fehler ist bei dieser Messung $\pm \sqrt{2877 + 2425} = \pm 73$.

Der absorbierte Bruchteil der Korpuskularstrahlung beträgt also:

$$A = \frac{448 \pm 73}{2819} = 0{,}16 \pm 0{,}03.$$

Die Dicke h des Absorbers ist 9,7 cm Blei = 110 g/cm². Als Massenabsorptionskoeffizient für die *gefilterte* Korpuskularstrahlung, formal aus der Gleichung

$$1 - e^{-\mu_k h} = A$$

berechnet, ergibt sich daraus:

$$\mu_k = (1{,}6 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2\ \text{g}.$$

* Diese Zahlen sind natürlich nicht so genau, daß man daraus Absorptionskoeffizienten berechnen könnte; und außerdem ist zu beachten, daß der Absorber das untere Zählrohr nur sehr unvollkommen abschirmt.

Für die *ungefilterte* Korpuskularstrahlung fanden Bothe und Kolhörster:

$$\mu_k = (3{,}5 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/g}.$$

Wir schließen, daß die Vorfilterung eine bedeutende Härtung *auch in der Korpuskularstrahlung* hervorruft.

Dies Resultat, das allerdings schon aus den Messungen von Bothe und Kolhörster zu entnehmen war, besagt, daß der „Übergangseffekt", d. h. die anomal große Absorbierbarkeit beim Übergang von Luft zu Blei, bereits der Korpuskularstrahlung selbst eigentümlich ist, und nicht erst in einer Wechselbeziehung zwischen γ- und Korpuskularstrahlung begründet sein kann. Wenn auch eine sichere Deutung dafür bisher nicht gegeben werden kann, so entfällt damit jedenfalls der schon erwähnte Einwand gegen die Versuche von Bothe und Kolhörster.

6. Hauptversuche. Nach dem in Ziffer 4 erläuterten Verfahren wurden die Koinzidenzen abwechselnd mit Blei über und zwischen den Zählrohren gezählt. Als Beispiel für den Verlauf der Versuche mag die Tabelle 2 dienen, die die Einzelmessungen von drei Versuchsreihen (25, 26, 27 der Tabelle 3) wiedergibt.

Tabelle 2.

Versuchsreihe Nr.	Absorber oben		Absorber in der Mitte	
	Versuchsdauer	Koinzidenzen	Versuchsdauer	Koinzidenzen
25	2 h	205	1 h 1 h	91 107
Σ	2 h	205	2 h	198
26	2 h	221	1 h 1 h	118 127
Σ	2 h	221	2 h	245
27	1 h 1 h	139 116	2 h	206
Σ	2 h	255	2 h	206

Die Häufigkeit der einzelnen Ausschläge, die für die Berechnung der zufälligen Koinzidenzen maßgebend ist, war im ersten Falle 51 in der Minute für das obere, 56 in der Minute für das untere Zählrohr; im zweiten Falle 55 bzw. 52.

Die Resultate aller Versuchsreihen sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Versuchsreihe Nr.	Absorber oben		Absorber in der Mitte	
	Versuchsdauer	Koinzidenzen	Versuchsdauer	Koinzidenzen
1	2 h	270	2 h	274
2	2 h	253	2 h	255
3	2 h 30 m	330	2 h 30 m	351
4	2 h	193	2 h	183
5	2 h 30 m	310	2 h 30 m	304
6	2 h	273	2 h	284
7	2 h	262	2 h	250
8	2 h	244	2 h	252
9	2 h 45 m	354	2 h 45 m	347
10	2 h	237	2 h	206
11	2 h	245	2 h	251
12	2 h	270	2 h	246
13	2 h	236	2 h	253
14	2 h	230	2 h	279
15	1 h 55 m	241	1 h 55 m	228
16	1 h 55 m	237	1 h 55 m	222
17	1 h 50 m	272	1 h 50 m	276
18	1 h 25 m	236	1 h 25 m	223
19	2 h 10 m	322	2 h 10 m	286
20	2 h	282	2 h	259
21	2 h	268	2 h	274
22	2 h	237	2 h	230
23	2 h	252	2 h	249
24	1 h 55 m	252	1 h 55 m	245
25	2 h	205	2 h	198
26	2 h	221	2 h	245
27	2 h	255	2 h	206
28	3 h	341	3 h	304
29	3 h	389	3 h	345
30	3 h	371	3 h	349
31	2 h	254	2 h	263
32	2 h 10 m	338	2 h 10 m	317
33	2 h	308	2 h	278
34	2 h 35 m	342	2 h 35 m	354
35	2 h 1 m	285	2 h 1 m	268
36	2 h	315	2 h	282
37	2 h	265	2 h	249
38	2 h 10 m	292	2 h 10 m	261
39	3 h	362	3 h	371
40	5 h	692	5 h	644
41	6 h 22 m	970	6 h 22 m	909
42	3 h	400	3 h	383
43	2 h	207	2 h	196
44	3 h 10 m	427	3 h 10 m	394
45	2 h	232	2 h	232
46	2 h 30 m	337	2 h 30 m	301
47	2 h 20 m	290	2 h 20 m	305
48	2 h 20 m	343	2 h 20 m	297
49	3 h	376	3 h	368
50	3 h	380	3 h	376
Σ	118 h 33 m	15 503	118 h 33 m	14 922

Versuchsreihe Nr.	Absorber oben		Absorber in der Mitte	
	Versuchsdauer	Koinzidenzen	Versuchsdauer	Koinzidenzen
Übertrag:	118 h 33 m	15 503	118 h 33 m	14 922
51	2 h 30 m	335	2 h 30 m	332
52	2 h	293	2 h	269
53	1 h 45 m	266	1 h 45 m	236
54	2 h 5 m	296	2 h 5 m	269
55	2 h	292	2 h	282
56	2 h	306	2 h	293
57	2 h 30 m	337	2 h 30 m	341
58	3 h 35 m	548	3 h 35 m	585
59	2 h	331	2 h	316
60	2 h	326	2 h	308
61	2 h	370	2 h	347
62	2 h	341	2 h	308
63	3 h	576	3 h	548
64	2 h	353	2 h	325
Σ	149 h 58 m	20 473	149 h 58 m	19 681
Zufällige Koinzidenzen (berechnet)	149 h 58 m	392	149 h 58 m	392
Systematische Koinzidenzen	149 h 58 m	20 081	149 h 58 m	19 289

Bei einer Gesamtzahl von $20081 + 19289 = 39370$ systematischen Koinzidenzen hat sich also eine Differenz von 792 Koinzidenzen ergeben. Der mittlere statistische Fehler ist hierbei $\pm \sqrt{20473 \pm 19681} = \pm 200$. Der Unterschied beträgt also fast das Vierfache des mittleren Fehlers und muß als reell angesehen werden, falls keine anderen als die statistischen Schwankungen vorhanden sind. Um dies nachzuprüfen, wurde für jeden der 64 Einzelversuche der prozentuale Unterschied zwischen „Blei oben" und „Blei in der Mitte" gebildet. Die mittlere Schwankung dieses Unterschieds, gebildet aus den 64 Einzelversuchen, beträgt das 0,8fache des theoretischen Wertes. Die Ergebnisse der Einzelversuche streuen also jedenfalls nicht stärker, als statistisch zu erwarten war.

7. *Deutung der Ergebnisse.* Was die Deutung der gefundenen Differenz betrifft, so ist zwar die Annahme, sie sei durch die von einer Ultra-γ-Strahlung ausgelöste Sekundärstrahlung des Bleies verursacht, die nächstliegende, vielleicht aber nicht die einzige. Die von Skobelzyn* beobachteten Doppelbahnen lassen z. B. die Möglichkeit vermuten, daß auch die Korpuskularstrahlung sekundäre durchdringende Strahlenteilchen auslösen könnte.

* D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929.

Dann könnte ein kleiner Teil der beobachteten Koinzidenzen dadurch entstehen, daß das primäre Strahlenteilchen durch ein Zählrohr, das sekundäre durch das andere geht. Solche Vorgänge sollten offenbar häufiger eintreten, wenn die Absorberschicht sich dicht über den beiden Zählrohren befindet.

Es sei weiter darauf hingewiesen, daß beim Durchgang der Korpuskularstrahlung durch das Blei die Diffusion eine große Rolle spielen könnte. Dann wären bei den vorliegenden Versuchen die Verhältnisse nicht so einfach, wie angenommen wurde. Die Form der Absorptionskurve im Übergangsgebiet läßt solche Diffusionsvorgänge (allerdings nur in den leichteren Elementen, nicht aber im Blei*) vermuten**. Auch theoretisch kann man nicht ohne weiteres die Möglichkeit einer merkbaren Diffusion für sehr energiereiche Korpuskularstrahlen abweisen. Nach dem Rutherfordschen Gesetz sollte zwar die Diffusion bei einer Korpuskularstrahlung quadratisch mit zunehmender Geschwindigkeit abnehmen; dies Gesetz ist aber nur unter Voraussetzung Coulombscher Kräfte zwischen diffundierenden Zentren (Atomkerne) und diffundierten Strahlenteilchen gültig. Für die Diffusion sehr schneller Korpuskeln ist im wesentlichen das Feld in der unmittelbaren Nähe des Kernes und im Kerninnern maßgebend, welches nicht als Coulombsches angesehen werden darf. Direkte Messungen hierüber sind beabsichtigt.

Vorläufig aber wollen wir von diesen möglichen Fehlerquellen absehen und unser Ergebnis aus dem Gesichtspunkt deuten und diskutieren, daß eine „Ultra-γ-Strahlung" vorhanden ist, welche auch im Meeresniveau sekundäre Korpuskularstrahlen auslöst***. Das Ergebnis lautet dann: von den unter dem Bleiabsorber beobachteten Korpuskularstrahlen wird der Bruchteil

$$B = \frac{792 \pm 200}{20\,081} = 0{,}04 \pm 0{,}01$$

im Absorber selbst ausgelöst.

Die Schwächung der Ultrastrahlung (im oben angegebenen Sinne) beim Durchgang durch den Bleiabsorber beträgt somit

$$\frac{A - B}{1 - B} = 0{,}12 \pm 0{,}03,$$

* Vgl. z. B. die von Hoffmann u. Lindholm bestimmten Absorptionskurven für Blei und Zink (Gerlands Beitr. **20**, 12, 1928).

** Vgl. W. Bothe, ZS. f. Phys. **54**, 161, 1929.

*** Die Annahme, daß die im Blei entstehende Korpuskularstrahlung auf eine spontane Radioaktivität zurückgeführt werden könnte (schon a priori sehr unwahrscheinlich) wird durch die Versuche von Bothe und Kolhörster in den Bergwerken direkt widerlegt (vgl. ZS. f. Phys. **56**, 751, 1929).

und der Massenabsorptionskoeffizient der Ultrastrahlung μ_u nach der Formel

$$1 - e^{-\mu_u h} = \frac{A - B}{1 - B}$$

berechnet:

$$\mu_u = \frac{1}{h} \log \frac{1 - B}{1 - A} = (1{,}2 \pm 0{,}3) \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/g}. \qquad (1)$$

Steinke* hat zwischen 10 und 20 cm Blei $\mu_u = 0{,}9\ \mathrm{cm^2/g}$ gemessen. Die Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Wert ist sehr befriedigend, insbesondere, wenn man die kleinere Vorfilterung bei den vorliegenden Versuchen (etwa 7 cm Blei äquivalent) berücksichtigt.

Die Absorbierbarkeiten der Ultrastrahlung und der Korpuskularstrahlung sind hiernach in der Tat nicht ganz gleich, sondern verhalten sich wie 1.2 : 1.6.

8. Diskussion. Es sollen jetzt die Konsequenzen der soeben formulierten Auffassung geprüft werden, insbesondere die Frage, ob die gesamte beobachtete Korpuskularstrahlung in der Erdatmosphäre entstehen könnte.

Wir nehmen zunächst an, die auslösende γ-Strahlung sei homogen vom Massenabsorptionskoeffizienten μ; von der weicheren durch Comptonprozesse erzeugten Streustrahlung wird hier abgesehen**. Die Absorption der sekundären Korpuskularstrahlen sei durch die Funktion $f(y)$ beschrieben, wo y die senkrechte Entfernung vom Entstehungsort der Sekundärstrahlen bedeutet. Die Entfernungen sollen stets in $\mathrm{g/cm^2}$ der zwischenliegenden Materieschicht gerechnet werden. Unsere Versuchsergebnisse sollen nun Aussagen über μ und $f(g)$ liefern.

Bezeichnet x die Entfernung unter der oberen Grenze der Atmosphäre und sei bei $x = 0$ keine Korpuskularstrahlung vorhanden, so beträgt die Intensität der Ultrastrahlung an der Stelle x_0, wo unsere Apparatur sich befindet ($x_0 = 1110\ \mathrm{g/cm^2}$), bis auf einen belanglosen konstanten Faktor

$$J(x_0) = \int_0^{x_0} e^{-\mu\xi} f(x_0 - \xi)\, d\xi = e^{-\mu x_0} F(x_0) \qquad (2)$$

mit der Abkürzung

$$\int_0^x e^{\mu\eta} f(\eta)\, d\eta = F(x).$$

---

* E. Steinke, ZS. f. Phys. **48**, 647, 1928.

** Der Einfluß der Streustrahlung auf die Intensitätskurve der Ultrastrahlung (wie er nach der Theorie von Klein und Nishina zu erwarten wäre) wurde von Kulenkampff diskutiert (Phys. ZS. **30**, 561, 1929).

Dies ist (wie oben bemerkt) die gewöhnlich gemessene „Intensität der Ultrastrahlung".

Wird ein Absorber von der Dicke h (in unseren Versuchen $h = 110\,\mathrm{g/cm^2}$) über die Apparatur gebracht, so wird die Intensität

$$J(x_0 + h) = e^{-u(x_0+h)} F(x_0 + h).$$

Hiervon entfällt ein gewisser Teil auf die im Absorber selbst neu entstehenden Sekundärstrahlen, der Rest auf die den Absorber durchdringenden Strahlenteilchen. Der erste Teil beträgt:

$$S(x_0, h) = \int_{x_0}^{x_0+h} e^{-u\xi} f(x_0 + h - \xi)\, d\xi = e^{-u(x_0+h)} F(h),$$

somit der zweite:

$$J(x_0 + h) - S(x_0, h) = e^{-u(x_0+h)} [F(x_0 + h) - F(h)].$$

Gemessen wurden bei den vorliegenden Versuchen die Größen

$$1 - \frac{J(x_0+h) - S(x_0,h)}{J(x_0)} = 1 - e^{-uh} \frac{F(x_0+h) - F(h)}{F(x_0)} = A = 0{,}16, \quad (3)$$

$$\frac{S(x_0,h)}{J(x_0+h)} = \frac{F(h)}{F(x_0+h)} = B = 0{,}04. \quad (4)$$

Aus (3) und (4) leitet man die später zu benutzenden Formeln ab:

$$\frac{F(h)}{F(x_0)} = B\frac{1-A}{1-B} e^{uh} = 0{,}035\, e^{uh}, \quad (5)$$

$$\frac{F(x_0+h) - F(x_0)}{F(h)} = \frac{1}{B}\left(1 - \frac{1-B}{1-A} e^{-uh}\right) = 25 - 28{,}6\, e^{-uh}. \quad (6)$$

Da $F(x)$ monoton zunehmen muß, ist $F(x_0 + h) > F(x_0)$ und somit

$$\frac{1-B}{1-A} e^{-uh} < 1.$$

Daraus entnimmt man zunächst mit Gleichung (1):

$$\mu > \frac{1}{h} \log \frac{1-B}{1-A} = \mu_u = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm^2\ g}.$$

Der Absorptionskoeffizient der Ultrastrahlung stellt also in jedem Falle nur eine untere Grenze für den Absorptionskoeffizienten der Primärstrahlung dar; es wird sich sogar im weiteren Verlauf der Diskussion zeigen, daß der wirkliche Absorptionskoeffizient von dieser unteren Grenze ziemlich weit entfernt sein muß.

Den weiteren Inhalt der abgeleiteten Gleichungen macht man sich am besten dadurch klar, daß man sie auf spezielle Ansätze für die Funktion $f(y)$

anwendet. Wir wollen annehmen, $f(y)$ sei über eine gewisse Strecke konstant und falle dann exponentiell ab, d. h.

$$f(y) = 1, \qquad y < R,$$
$$f(y) = e^{-\alpha(y-R)}, \quad y > R.$$

Bei passender Wahl der Konstanten α und R dürften die wirklichen Verhältnisse durch einen solchen schematischen Verlauf des Absorptionsgesetzes mit genügender Annäherung dargestellt werden.

Die drei Größen μ, α, R, die die primäre und die sekundäre Strahlung kennzeichnen, sind durch (3) und (4) verknüpft. Wird eine von ihnen willkürlich (innerhalb gewisser Grenzen) gewählt, so sind die beiden übrigen eindeutig bestimmt. Die Betrachtung einiger Spezialfälle wird nun zeigen, daß die charakteristischen Ergebnisse von dieser Willkür (wenigstens qualitativ) unabhängig sind.

a) *Definite Reichweite.*

Dieser Grenzfall ist charakterisiert durch $\alpha = \infty$, d. h.

$$F(x) = \frac{1}{\mu}(e^{\mu x} - 1), \qquad x < R,$$

$$F(x) = \frac{1}{\mu}(e^{\mu R} - 1), \qquad x > R,$$

$$J(x) = \frac{1}{\mu}(1 - e^{-\mu x}), \qquad x < R,$$

$$J(x) = \frac{1}{\mu} e^{-\mu x}(e^{\mu R} - 1), \quad x > R.$$

Man überzeugt sich nun leicht, daß die Gleichungen (3) und (4) bzw. (5) und (6) sich nur durch einen Wert R

$$x_0 < R < x_0 + h$$

befriedigen lassen*. Daher wird nach (5) und (6):

$$\frac{1 - e^{-\mu h}}{e^{\mu x_0} - 1} = 0{,}035,$$

$$e^{\mu x_0} \frac{e^{\mu (R - x_0)} - 1}{e^{\mu h} - 1} = 25 - 28{,}6\, e^{-\mu h}.$$

* $R > x_0 + h$ würde dazu führen, daß die Intensität J unter dem Bleiabsorber *größer* sein sollte als darüber, während andererseits kein Wert $R < x_0$ existiert, welcher mit den zahlenmäßigen Meßergebnissen verträglich wäre.

Daraus entnimmt man

$$\mu = 1{,}5 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/g},$$

$$R = 1130\ \mathrm{g/cm^2}.$$

Es ist interessant, das Durchdringungsvermögen der Primärstrahlung

$$D_P = \int_0^\infty e^{-\mu x}\, dx = \frac{1}{\mu}$$

mit demjenigen der Sekundärstrahlung

$$D_S = \int_0^\infty f(y)\, dy = R$$

zu vergleichen. Aus den obigen Resultaten folgt

$$\frac{D_S}{D_P} = R\mu = 1{,}7.$$

Es ergibt sich also, daß die Sekundärstrahlung ein größeres Durchdringungsvermögen als die Primärstrahlung haben müßte.

b) *Exponentielles Absorptionsgesetz:*

$$R = 0, \quad f(y) = e^{-\alpha y}.$$

Damit wird

$$F(x) = \frac{e^{(\mu-\alpha)x} - 1}{\mu - \alpha},$$

$$J(x) = \frac{e^{-\alpha x} - e^{-\mu x}}{\mu - \alpha},$$

und nach (3) und (4)

$$1 - e^{-\alpha h} = 0{,}16,$$

$$\frac{e^{(\mu-\alpha)h} - 1}{e^{(\mu-\alpha)(x_0+h)} - 1} = 0{,}04.$$

Hieraus berechnet man

$$\mu = 2{,}9 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/g},$$

$$\alpha = \mu_k = 1{,}6 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/g},$$

$$\frac{D_S}{D_P} = \frac{\mu}{\alpha} = 1{,}8,$$

d. h. wieder $D_S > D_P$.

c) $\alpha = \mu$.

Dieser Fall liegt, wie sich zeigen wird, zwischen den beiden vorher besprochenen. Es wird

$$F(x) = \frac{1}{\mu}(e^{\mu x} - 1), \qquad x < R,$$

$$F(x) = \frac{1}{\mu}(e^{\mu R} - 1) + e^{\mu R}(x - R), \qquad x > R,$$

$$J(x) = \frac{1}{\mu}(1 - e^{-\mu x}), \qquad x < R,$$

$$J(x) = \frac{1}{\mu} e^{-\mu x}[(e^{\mu R} - 1) + \mu e^{\mu R}(x - R)]. \qquad x > R.$$

(6) und (4) ergeben

$$e^{\mu R}\frac{\mu h}{e^{\mu h} - 1} = 25 - 28{,}6\, e^{-\mu h},$$

$$\frac{e^{\mu h} - 1}{e^{\mu R} - 1 + \mu e^{\mu R}(x_0 + h - R)} = 0{,}04,$$

und daraus berechnet man

$$\mu = \alpha = 2{,}3 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/g},$$

$$R = 500\ \mathrm{g/cm^2},$$

$$\frac{D_S}{D_P} = \mu\left(R + \frac{1}{\alpha}\right) = 2{,}1,$$

somit wieder $D_S > D_P$.

Aus diesen Spezialfällen dürfte das folgende allgemeine Ergebnis klar hervorgehen: Soll die gesamte beobachtete Korpuskularstrahlung als eine in der Erdatmosphäre ausgelöste Sekundärstrahlung angesehen werden, so zwingen unsere Messungen zu dem Schluß, daß das Durchdringungsvermögen dieser Sekundärstrahlung größer ist als dasjenige der erregenden γ-Strahlung selbst. Das bedeutet aber, daß im Meeresniveau die γ-Strahlung bereits viel stärker geschwächt ist als die Korpuskularstrahlung, welche sie in den oberen Schichten der Atmosphäre ausgelöst hat. Man könnte dann sagen, daß man im Meeresniveau im wesentlichen eine Korpuskularstrahlung beobachtet, die mit der lokal vorhandenen schwachen γ-Strahlung nicht direkt zusammenhängt.

Daß die Korpuskularstrahlen wesentlich durchdringender sein sollten als die sie erzeugenden γ-Strahlen, ist wohl ein überraschendes Ergebnis. Bei den radioaktiven γ-Strahlen liegen nämlich die Verhältnisse umgekehrt, und dasselbe wäre nach der Formel von Klein und Nishina auch für

die hier in Frage kommenden härteren γ-Strahlen zu erwarten. Immerhin ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß bei so harten γ-Strahlen gänzlich neue Verhältnisse (etwa Kernwirkungen) eintreten könnten (Hoffmann*, Meitner und Hupfeld**, Chao***).

Einer weiteren Schwierigkeit begegnet man, wenn man auf dieser Grundlage die Intensitätsabhängigkeit der Ultrastrahlung von der Seehöhe erklären will. Die Messungen von Kolhörster**** zeigen z. B., daß die Intensität der Ultrastrahlung, wenigstens bis zur Höhe von 9 km über dem Meeresniveau ($x = 273$ g/cm^2) dauernd zunimmt; die oben berechneten $J(x)$ zeigen dagegen ein Maximum bei Werten von x, die viel größer als 273 sind (bei $x = 1130$, d. h. schon unter dem Meeresniveau im Falle a; bei $x = 460$, d. h. in einer Höhe von etwa 6000 m im Falle b; bei $x = 640$, d. h. in einer Höhe von etwa 3500 m im Falle c). Daß dies Maximum in Wirklichkeit nicht auftritt, könnte dadurch erklärt werden, daß in größerer Höhe weichere γ-Komponenten vorhanden sind, und zwar in so großer Intensität, wie sie nach der bisher bekannten Absorptionskurve der Ultrastrahlung nicht erwartet werden konnte. Aus diesem Gesichtspunkt wäre es interessant, die vorliegenden Versuche im Hochgebirge zu wiederholen: dies ist beabsichtigt. Unsere Schlüsse bezüglich der Eigenschaften der Primär- und Sekundärstrahlung im Meeresniveau würden von der Inhomogenität unberührt bleiben†.

Ebenso überzeugt man sich leicht, daß die Meßgenauigkeit in den Größen A und B ausreicht, um diese qualitativen Schlüsse sicherzustellen.

---

* G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927.

** L. Meitner und H. H. Hupfeld, Die Naturwissensch. **18**, 534, 1930.

*** C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930.

**** W. Kolhörster, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 719, 1914.

† Um dies zu zeigen, nehmen wir an, die primäre γ-Strahlung sei aus n Komponenten zusammengesetzt, mit den Absorptionskoeffizienten $\mu_1, \mu_2 \ldots \mu_n$. Die entsprechenden Komponenten der Sekundärstrahlung mögen (der Einfachheit halber) exponentiell absorbiert werden, mit den Absorptionskoeffizienten $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n$. Die Gesamtintensität der Sekundärstrahlung an der Stelle x ist dann

$$J(x) = \sum_1^n J_i(x) = \sum_1^n A_i e^{-\mu_i x} \frac{e^{(\mu_i - \alpha_i)x} - 1}{\mu_i - \alpha_i},$$

wo A_i Konstante sind. Unsere Meßresultate A und B lassen sich (ähnlich wie im Falle der homogenen γ-Strahlung) durch die μ_i und α_i ausdrücken. Setzen wir annäherungsweise

$$e^{-\alpha_i h} = 1 - \alpha_i h,$$

$$e^{(\mu_i - \alpha_i)h} = 1 - (\mu_i - \alpha_i)\, h$$

In jedem Falle zeigt sich, daß, sofern die gesamte Korpuskularstrahlung erst in der Atmosphäre ausgelöst wird, ein Gleichgewicht zwischen γ- und Korpuskularstrahlung nicht möglich ist, denn hierfür wäre es notwendig, daß die Korpuskularstrahlen *weicher* als die sie erzeugenden γ-Strahlen sind. Die direkten Absorptionsmessungen an der Ultrastrahlung allein

---

und schreiben $I_i(x)$ statt $A_i e^{-\mu_i x}$, so erhalten wir:

$$\frac{\sum_1^n J_i(x_0)\, \alpha_i}{\sum_1^n J_i(x_0)} = \frac{A}{h}, \qquad (*)$$

$$\frac{\sum_1^n I_i(x_0+h)\, \dfrac{e^{(\mu_i-\alpha_i)(x_0+h)}-1}{\mu_i-\alpha_i}}{\sum_1^n I_i(x_0+h)} = \frac{h}{B}. \qquad (**)$$

Im Falle der homogenen Strahlung gilt mit entsprechender Annäherung:

$$\alpha = \frac{A}{h},$$

$$\frac{e^{(\mu-\alpha)(x_0+h)}-1}{\mu-\alpha} = \frac{h}{B}.$$

Nun ist $J_i(x_0)$ die Intensität der i-ten Komponente der Sekundärstrahlung oberhalb des Absorbers, während $I_i(x_0+h)$ offenbar als Maß für die Intensität der i-ten Komponente der Primärstrahlung unterhalb des Absorbers dienen kann. Die linke Seite der Gleichung (*) stellt also den Mittelwert des Absorptionskoeffizienten der Sekundärstrahlung über die verschiedenen Komponenten derselben dar; und die linke Seite der Gleichung (**) den Mittelwert der Funktion $\dfrac{e^{(\mu-\alpha)(x_0+h)}-1}{\mu-\alpha}$ über die verschiedenen Komponenten der Primärstrahlung. Dieselben Beziehungen, die im Falle der homogenen γ-Strahlung für α und $\dfrac{e^{(\mu-\alpha)(x_0+h)}-1}{\mu-\alpha}$ gelten, bleiben auch bei Annahme einer unhomogenen γ-Strahlung für ihre Mittelwerte (in dem oben angegebenen Sinne) bestehen. Aus dem Mittelwert von $\dfrac{e^{(\mu-\alpha)(x_0+h)}-1}{\mu-\alpha}$ kann man nicht den Mittelwert von $(\mu-\alpha)$ berechnen. Man kann aber behaupten, daß wenigstens für die härtesten Komponenten $\mu > \alpha$ sein soll; gälte nämlich für alle Komponenten $\mu \leqq \alpha$, so wäre der Mittelwert von $\dfrac{e^{(\mu-\alpha)(x_0+h)}-1}{\mu-\alpha}$ kleiner als $x_0 + h = 1220$, während der gemessene Wert $h/B = 2800$ ist.

Das Problem ist hier als eindimensionales behandelt worden. Mit Berücksichtigung der Richtungsverteilungen und der Comptonstreuung würden die Rechnungen außerordentlich verwickelt werden; an den allgemeinen Resultaten dürfte sich aber dabei nichts ändern.

lassen also keinesfalls auch nur angenäherte Schlüsse über die Absorbierbarkeit und Wellenlänge der hypothetischen γ-Strahlung zu.

Viel einleuchtender sind die Ergebnisse, zu denen man durch die Annahme gelangt, daß die γ-Strahlung bereits beim Eintritt in die Erdatmosphäre Korpuskularstrahlen mit sich führt, die sie z. B. in anderen Teilen des Weltenraumes, vielleicht schon am Ort ihrer Entstehung ausgelöst hat. Dann wäre die beobachtete monotone Zunahme der Ultrastrahlungsintensität mit der Höhe ohne weiteres verständlich, und auch die Annahme $D_S > D_P$ wäre zur Deutung der Meßergebnisse nicht mehr nötig.

Nehmen wir z. B. an, die γ-Strahlung sei von Anfang an vollkommen mit ihrer Sekundärstrahlung gesättigt, so ist in unseren Formeln $x_0 = \infty$ zu setzen; im Falle eines exponentiellen Absorptionsgesetzes der Sekundärstrahlung würde sich dann beispielsweise ergeben:

$$1 - e^{-\alpha h} = A, \qquad \alpha = \mu_k = 1{,}6 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/g},$$

$$1 - e^{-\mu h} = \frac{A - B}{1 - B}, \qquad \mu = \mu_u = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{cm^2/g}.$$

Allerdings fällt auch in diesem Falle $\frac{D_S}{D_P} = 0{,}8$ größer aus, als theoretisch zu erwarten ist, aber jedenfalls < 1.

Schließlich soll noch gezeigt werden, wie man, ganz unabhängig von jeder Hypothese über den Ursprung der im Meeresniveau vorhandenen Korpuskularstrahlung, aus Absorptionsmessungen *unterhalb* des Meeresniveaus eine untere Grenze für ihre maximale Reichweite bestimmen kann.

In der Fig. 2 ist die Intensitätskurve der Ultrastrahlung (stark ausgezogen) von $x_0 = 1110$ an (dem Ort entsprechend, wo unsere Apparatur sich befindet) dargestellt. Die Intensität bei $x = x_0$ wurde willkürlich gleich 100 gesetzt. Der Punkt bei $x = x_0 + h$ ($h = 110$) wurde aus unseren Messungen entnommen (vgl Ziffer 7); der weitere Verlauf wurde, den Versuchen von Millikan und Cameron* gemäß, durch eine exponentielle Funktion mit $\mu_u = 0{,}7 \cdot 10^{-3}$ annäherungsweise dargestellt.

Zieht man von der bei $x > x_0$ beobachteten Intensität denjenigen Anteil ab, welcher auf die zwischen x_0 und x erzeugten Sekundärstrahlen entfällt (gestrichelte Kurve), so stellt der Rest offenbar den Bruchteil der bei x_0 vorhandenen Korpuskularstrahlen dar, der die Schicht $x - x_0$ durchgedrungen hat. Die Absorptionskurve dieser Korpuskularstrahlen ist also die Differenz zwischen der Abfallskurve der Ultrastrahlung und der Anstiegskurve der unterhalb x_0 erzeugten Sekundärstrahlung; die maximale Reichweite wird durch die Abszisse des Treffpunktes dieser beiden Kurven bestimmt.

* R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**. 921, 1928.

Aus unseren Messungen hat sich nun ergeben, daß die zwischen x_0 und $x_0 + h$ erzeugte Sekundärstrahlung 0,04 der bei $x = x_0 + h$ beobachteten Gesamtintensität ausmacht, d. h. $0{,}04 \cdot 0{,}84 = 0{,}033$ der Intensität bei $x = x_0$. Durch diesen einzigen Punkt wird zwar die Anstiegskurve der Sekundärstrahlung noch nicht festgelegt, weil weder der Schwächungskoeffizient der erzeugenden γ-Strahlung, noch das Absorptionsgesetz der Korpuskularstrahlung bekannt ist. Sie muß aber offenbar unterhalb derjenigen Geraden liegen, die durch die Punkte ($x = x_0$, $y = 0$) und ($x = x_0 + h$, $y = 3{,}3$) geht. Durch die Abszisse des Schnittpunktes dieser

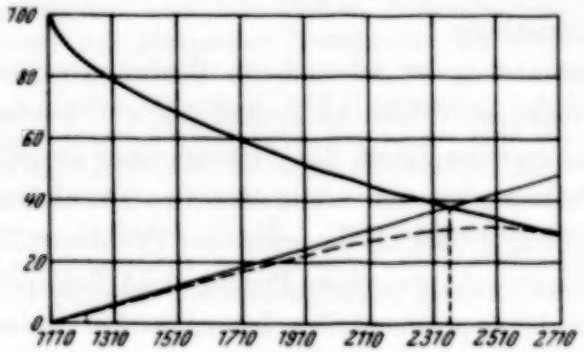


Fig. 2.

Geraden mit der Abfallskurve der Ultrastrahlung wird somit eine untere Grenze für die maximale Reichweite bestimmt. Es ergibt sich aus der Figur für diese untere Grenze der Wert

$$R = 2360 - 1110 = 1250 \text{ g/cm}^2.$$

Nehmen wir an, der Energieverlust beim Durchgang durch die Materie sei für diese Korpuskeln, wie für schnelle β-Strahlen, etwa 10^6 Volt/g/cm^2 so entspricht einer Reichweite von 1250 g/cm^2 eine Energie von $1{,}25 \cdot 10^9$ Volt. Dies ist wiederum nur eine untere Grenze, zumal das Ionisationsvermögen (und somit der Energieverlust) bei den durchdringenden Korpuskularstrahlen viel größer zu sein scheint als bei den gewöhnlichen β-Strahlen (etwa doppelt so groß nach Skobelzyn* wie auch nach Bothe und Kolhörster**).

Das Vorhandensein von so energiereichen Korpuskeln (mögen sie primär oder sekundär sein) ist von Wichtigkeit im Zusammenhang mit der Frage nach der Entstehung der Ultrastrahlung. Nach Millikan und Bowen*** kann nämlich die in einem Kernaufbauprozeß ausgelöste Energie den Wert von $5 \cdot 10^8$ Volt-Elektronen nicht übertreffen. Hiernach

* D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929.
** A. a. O.
*** R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 421, 1930.

können wenigstens die härtesten Komponenten der Ultrastrahlung nicht ihre Energie aus solchen Prozesssen entnehmen.

9. Zusammenfassung. Die vorliegenden Versuche haben die Existenz der von Bothe und Kolhörster beobachteten durchdringenden Korpuskularstrahlen bestätigt und eine Schätzung ihrer maximalen Reichweite ermöglicht. Es scheint, daß außerdem eine durchdringende γ-Strahlung vorhanden ist, die auch im Meeresniveau sekundäre Korpuskularstrahlen erzeugt. Zwei Möglichkeiten bestehen dann:

1. Die ganze beobachtete Korpuskularstrahlung wird durch diese γ-Strahlung in der Erdatmosphäre ausgelöst; d. h. die primäre Ultrastrahlung ist eine reine γ-Strahlung.

2. Die Ultrastrahlung ist schon beim Eintritt in die Erdatmosphäre aus γ- und Korpuskularstrahlen zusammengesetzt; letztere mögen durch die γ-Strahlung in anderen Teilen des Weltenraumes ausgelöst worden sein.

Im ersten Falle ergibt sich aber, daß das Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlung größer als dasjenige der Primärstrahlung sein müßte, so daß kein Gleichgewicht zwischen Primär- und Sekundärstrahlung eintreten kann. Aus der experimentellen Intensitätskurve der Ultrastrahlung in Abhängigkeit von der Höhe kann man daher keinen direkten Schluß auf die Absorbierbarkeit der Primärstrahlung entnehmen. Da die Wirkung der Primärstrahlung (wegen ihrer verhältnismäßig großen Absorbierbarkeit) im wesentlichen auf die oberen Schichten der Atmosphäre begrenzt ist, hängt diese Intensitätskurve eher mit der Reichweitenkurve der dort ausgelösten Korpuskularstrahlen zusammen. Daraus ist ersichtlich, daß die übliche Deutung der Ultrastrahlungsmessungen eine grundsätzliche Revision erfordert. Im Meeresniveau besteht hiernach die Ultrastrahlung im wesentlichen aus einer Korpuskularstrahlung, deren Eigenschaften (Intensität, Absorbierbarkeit) nicht mit denjenigen der etwa lokal vorhandenen γ-Strahlung zusammenhängen.

Geht man jedoch von der zweiten der angegebenen Möglichkeiten aus, so könnte die Sekundärstrahlung sehr wohl weicher sein als die Primärstrahlung, und der vertikale Intensitätsverlauf der Ultrastrahlung ließe sich leichter erklären.

Zum Schluß möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. Bothe für seine wertvolle Anregung, für Hilfe und Rat während der Versuche und ganz besonders für die gemeinsame Diskussion der Resultate meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt, September 1930.

Einfluß der Wärmevergangenheit auf die ultramikroskopische Solbildung in Salzkristallen.

Von **Rudolf Matthäi** in Halle a. d. Saale.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1931.)

Die Zählung der in durchsichtigen Kristallen auftretenden ultramikroskopischen Solteilchen ergibt eine einfache Methode zur Verfolgung gewisser Verunreinigungen, deren winzige Mengen chemisch nicht mehr nachweisbar sind. Die Anzahl der in natürlichen und künstlichen Steinsalzkristallen vorhandenen Ultramikronen nimmt mit steigender Temperatur im allgemeinen zu bis zu einem Höchstwert bei etwa 400° C, der mit wachsender Temperdauer unverändert zu bleiben scheint. Oberhalb 400° C verringert sich die Ultramikronenzahl dauernd, knapp unterhalb des Schmelzpunktes sind die Kristalle optisch leer. Die Vorgänge sind zumindest teilweise umkehrbar; sie beruhen im Temperaturgebiet oberhalb 400° C offensichtlich auf einer zunehmenden „Lösung" der Teilchensubstanz im festen NaCl. Die Verfärbung der Kristalle durch Bestrahlung mit Luftultraviolett scheint durch die jeweilige Menge der amikroskopisch gelösten Verunreinigungen bestimmt zu sein.

1. Einleitung. Es ist bekannt, daß eine Reihe von struktur„empfindlichen" Eigenschaften* unverformter Salzkristalle von ihrer Wärmevergangenheit abhängig ist. Dies ist genauer geprüft am elektrischen Ionenleitvermögen**, der lichtelektrischen Verfärbung***, den Festigkeitseigenschaften****, dem Rekristallisationsvermögen†, den Lumineszenzeigenschaften†† und der Diffusion von Alkalimetall†††. Da die Wärmeausdehnung regulärer Kristalle ein Skalar ist, kann die Ursache der gefundenen „Temper"effekte bei wirklich unverformten Steinsalzkristallen nur in einer Mitwirkung chemischer Verunreinigungen erblickt werden. Diese Verunreinigungsmengen sind vielfach so geringfügig, daß sie der chemischen Nachweisbarkeit entzogen bleiben. Ihr Vorhandensein im Kristall ist andererseits wenigstens teilweise an dem Auftreten ultramikroskopischer Solteilchen direkt erkennbar. Es schien daher von Interesse, den

---

* Vgl. A. Smekal, ZS. f. Phys. **55**, 289, 1929.

** F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929; O. Beran und F. Quittner, ZS. f. Phys. **64**, 460, 1930; F. Quittner, erscheint in der ZS. f. Phys. 1931.

*** Z. B. F. Quittner u. A. Smekal, a. a. O.

**** F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930.

† K. Przibram, Wien. Ber. **139** [2a], **255**, 1930; ZS. f. Phys. **67**, 89, 1931.

†† F. Urbach u. G. Schwarz, Wien. Ber. **139** [2a], 483, 1930.

††† E. Rexer, erscheint in der ZS. f. Phys. 1931.

Einfluß der Wärmebehandlung der Kristalle auf diese Solbildung näher kennen zu lernen.

2. Kristallmaterial. Zur Untersuchung gelangten natürliche und künstlich aus der Schmelze gezogene Steinsalzkristalle. Einen Überblick über Herkunft und besondere Kennzeichen des benutzten Kristallmaterials zeigt Tabelle 1. Die untersuchten Stücke wurden dem gleichen Material entnommen, dessen Festigkeitseigenschaften hier schon anläßlich einer früheren Untersuchung* geprüft worden waren; die Numerierung der untersuchten Kristallarten und ihre Kohäsionsdaten sind aus dieser Arbeit direkt übernommen worden.

Tabelle 1. Kristallmaterial.

Nr.	Herkunft	Mechanische Beschaffenheit	Optische Beschaffenheit	Anzahl der ultramikroskopisch ausgezählten Spaltplättchen	Mittlere Teilchenzahl für 25 Zählungen pro $7{,}15 \cdot 10^{-3}$ mm²	Streckgrenze in g/mm²	Zerreißfestigkeit in g/mm²
1	Bochnia	in Hohlraum störungsfrei aufgewachsene Einkristalle	makroskopisch und mikroskopisch vollkommen	8	$2{,}25 \pm 2$	70	217
2	Wieliczka (Staatsmuseum Wien)			3	8 ± 7	180	240
8	Heilbronn	Spaltstücke, durch Gebirgsdruck plastisch verformt, stellenweise Translationsstreifung	grobe Mosaikstrukturen, spannungshaltig, sonst vollkommen	19	11 ± 9	290	328
10	Staßfurt			8	1 ± 1	420	481
11	Bachmut			20	132 ± 54	500	582
S	Schmelzfluß	unverformte Einkristalle	vollkommen	12	33 ± 10	270	340

Die allseitig frei aufgewachsenen Kristalle Nr. 1 und 2, vor allem Nr. 1, dürfen, nach Herkunft und Festigkeitseigenschaften beurteilt, als praktisch verformungsfrei gelten. Im Gegensatz hierzu sind Nr. 8, 10 und 11 durch Gebirgsdruck in erheblichem Maße plastisch verformt und verfestigt. Die Schmelzflußkristalle sind ihrer Herstellung nach unbedingt verformungsfrei.

Die chemische Reinheit der Kristalle natürlicher Entstehung ist für die verschiedenen Kristallarten sicherlich verschieden, wie auch Ver-

* F. Blank, a. a. O.

färbungsversuche wahrscheinlich machten. Die störungsfrei entstandenen Kristalle Nr. 1 und 2 sollten hinsichtlich der Reinheit den übrigen Proben überlegen sein, was das Verfärbungskriterium bestätigte. Von den natürlichen Kristallen erwies sich noch das Bachmuter Salz als besonders rein. Zur Herstellung der Schmelzflußkristalle diente das reinste Kahlbaumpräparat; das Schmelzen fand in unglasierten Porzellantiegeln statt. Neuere Versuche von A. Edner* zeigten, daß dieses Tiegelmaterial ebenso wie Pt, Al_2O_3 und ZrO_2 etwas angegriffen wird und mit zunehmender Schmelzdauer eine Vermehrung der ultramikroskopischen Solteilchen eintritt. Eine chemische Analyse durch das Staatliche Materialprüfungsamt in Berlin-Dahlem konnte in den benutzten Schmelzflußkristallen, dem Bachmuter Salz, sowie im Porzellantiegel aus dem Schmelzfluß umkristallisiertem Bachmuter Salz keinerlei Schwermetalle und von den Erdalkalien nur sehr wenig Ca ($\sim 10^{-5}$) nachweisen. Eine ältere vollständige Analyse von (anderem) Bachmuter Salz ergab 99,73% NaCl, 0,03% $MgCl_2$, 0,04% $CaCl_2$, 0,02% $CaSO_4$, 0,07% H_2O und 0,06% unlöslichen Rückstand**. Die aus der Tiegelwandung stammenden Verunreinigungen der Steinsalzschmelze sind im Kristall chemisch jedenfalls nicht mehr nachweisbar.

3. Teilchenzählungen. Die Beobachtung der Solteilchen erfolgte im Dunkelfelde bei 220facher Vergrößerung; als Beleuchtungsquelle diente eine selbstregulierende Bogenlampe von etwa 3,5 Amp. Stromstärke. Die Dicke der durchleuchteten Kristallschicht betrug 16 μ, das Zählfeld von der Größe $7{,}15 \cdot 10^{-3}$ mm^2 wurde durch eine rechteckige Lochblende abgegrenzt. Die Zählungen wurden stets an 25 verschiedenen Raumstellen der untersuchten Kristalltäfelchen von 10 : 4 : 1,5 mm Kantenlänge vorgenommen. Trotz der schwachen Vergrößerung war die Zahl der sichtbaren Teilchen sehr gering und daher beträchtlichen Schwankungen unterworfen, wie aus den diesbezüglichen Zahlenangaben der Tabelle 1 zu entnehmen ist. Innerhalb jeder Reihe von Temperversuchen wurden daher grundsätzlich dieselben Kristallplättchen benutzt und zur Vergrößerung der Statistik stets die Teilchensumme von vier Plättchen gleicher Herkunft, insgesamt 100 Zählungen, angegeben. Wie die nachfolgenden Ergebnisse zeigen, ist unter diesen Bedingungen bereits eine deutliche systematische Abhängigkeit der Teilchensumme von der Wärmevergangenheit des Materials feststellbar.

---

* A. Edner, erscheint in der ZS. f. Phys.

** A. Joffé u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925.

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß chemische und „optische" Reinheit der Kristalle kaum als gleichsinnig veränderlich angesehen werden dürften. Wohl sind die bestgewachsenen natürlichen Kristalle Nr. 1 und 2 durch äußerst geringe Teilchenzahlen gekennzeichnet, doch trifft dies auch für das sicherlich viel unreinere Staßfurter Material (Nr. 10) zu. Die Schmelzflußkristalle sind wahrscheinlich als die reinste untersuchte Kristallart anzusprechen, trotzdem besitzen sie schon merklich viele Teilchen; die größten beobachteten Teilchenzahlen enthält das sehr reine Bachmuter Material. Es ist daher anzunehmen, daß nur ein gewisser, spezifischer Bruchteil der vorhandenen Verunreinigungen von noch unbekannter chemischer Beschaffenheit die ultramikroskopische Solbildung bewirkt. Aus dem mittleren Teilchenabstand (0,18 bis 0,04 mm) und der oberen Grenze der Teilchendurchmesser (etwa 1 μ) läßt sich schätzen, daß die Gesamtmenge der ultramikroskopisch wahrnehmbaren Verunreinigungen einer Volumenkonzentration von weniger als 10^{-5} bis 10^{-7} entspricht, was tatsächlich merklich unterhalb des chemisch erfaßbaren Reinheitsgrades, z. B. des Kahlbaum-Steinsalzes ($> 0{,}03$ Gew.-%), gelegen ist.

Die Teilchen erschienen in den meisten Fällen als mehr oder minder helle Beugungsscheibchen; farbige Teilchen traten sehr selten auf. Einige Kristalle enthielten Bläschen, die deutlich als solche erkennbar waren und im folgenden unberücksicht bleiben. Ob die nicht auflösbaren Teilchen ebenfalls Bläschen darstellen oder nicht, blieb natürlich unentschieden. Da bei der Herstellung von Schmelzflußkristallen mit Fremdzusätzen in verschiedenen Fällen eine merkliche Zunahme der Ultramikronenzahl gefunden worden ist, muß jedenfalls auch mit dem Auftreten *fester* Teilchen gerechnet werden. Diese Vorstellung wird daher bei der Besprechung der nachfolgenden Versuchsergebnisse vor allem berücksichtigt, doch sei nochmals betont, daß der ultramikroskopische Befund allein zu ihrer Rechtfertigung nicht ausreichend ist. Die Anordnung der gezählten Teilchen war regellos bzw. wolkenförmig. Beim Heilbronner und Bachmuter Salz fanden sich auch Ketten von Teilchen, die auf das Bestehen von Spalten oder Kanälen hinweisen (verformtes Material!); derartige besondere Störungszonen der Kristalle wurden von den Zählungen ausgeschlossen. In den Schmelzflußkristallen fanden sich neben runden Beugungsscheibchen noch strichförmige Gebilde von 3 bis 6 μ Länge und regelloser Orientierung; ein Unterschied in dem Verhalten der beiden Teilchenarten konnte nicht wahrgenommen werden.

4. Ergebnisse an natürlichen Kristallen. Zur Untersuchung des *Einflusses der Wärmevergangenheit* wurden die ohne Vorbehandlung aus-

gezählten Kristallplättchen nacheinander bei 100, 200 usw. bis 700 und 780° C im elektrischen Ofen getempert und nach jedesmaliger Abkühlung bei Zimmertemperatur von neuem ausgezählt. Es wurden Versuchsreihen mit jedesmal *zweistündiger* oder mit *sechsstündiger* Temperdauer ausgeführt. In den folgenden Figuren sind die gezählten Teilchensummen N in Abhängigkeit von der Celsiustemperatur t der letzten Wärmebehandlung für einige typische Fälle wiedergegeben.

Fig. 1 zeigt, daß die Teilchenkurve des vollkommensten von den untersuchten Kristallen zu einem zwischen 300 und 400° C gelegenen Maximum ansteigt. Der Abfall bei höheren Temperaturen geht bis zum Verschwinden aller Teilchen, so daß die Spaltplättchen bei der höchsten Temperstufe — 20° unterhalb des Schmelzpunktes — optisch völlig leer sind. Fig. 2 belegt grundsätzlich den gleichen Verlauf für das wesentlich unreinere Heilbronner Salz. Die 2 Stunden-Kurve liegt auch nach Reduktion auf gleiche Ausgangs-Teilchenzahl unterhalb der 6 Stunden-Kurve, so daß Vergrößerung der Temperdauer hier mit einer Zunahme der Teilchenzahl verbunden ist. In Fig. 3 sind für die 6 Stunden-Versuchsreihe die Kurven der ausgezählten vier Einzelkristalle gesondert wiedergegeben; man sieht, daß das Maximum der Teilchenzahl auch bei verhältnismäßig großen „optischen" Reinheitsunterschieden an der gleichen Stelle erscheint.

Ein merklich verschiedenes Verhalten zeigt das an Teilchen reiche Bachmuter Salz (Fig. 4). Das Maximum der 2 Stunden-Kurve liegt bei 200° C, die 6 Stunden-Kurve dagegen fällt sogleich ab und besitzt bei 400° C ein sekundäres Maximum. Daß dieses reell ist, wird durch die drei übereinstimmenden von den vier Einzelkurven der Fig. 5 verbürgt. Wahrscheinlich handelt es sich hier um mindestens zwei verschiedene Teilchenarten, von welchen die zahlreichere bereits bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und kurzer Temperdauer ihre Höchstzahl erreicht, um sodann erheblich abzunehmen. Die andere, weniger zahlreiche Teilchenart scheint bei 400° C ihre Höchstzahl zu erreichen und gegen Steigerung der Temperdauer beständig zu sein.

Zur Orientierung über den Einfluß der *Temperdauer* auf die Teilchenzahl wurden noch einige Temperversuche von längerer Dauer bei der *festgehaltenen Temperatur* 350° C angestellt, d. h. in Nachbarschaft der vermutlichen Temperatur des Teilchenmaximums. Die Ergebnisse an den drei besprochenen Kristallarten sind in Fig. 6 dargestellt; für die gestrichelte Kurve des Bachmuter Kristalls ist ein zehnfach verkürzter Ordinatenmaßstab gewählt. Es ist befriedigend, zu sehen, daß die Teilchenzahl des vollkommenen Bochnia-Kristalls Nr. 1 von einer 6stündigen Temper-

dauer aufwärts unverändert bleibt, die einmal ausgeschiedenen Teilchen bei dieser Temperatur demnach beständig sind. Ähnliches scheint für

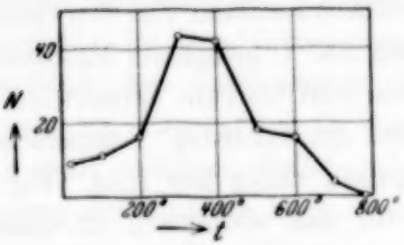


Fig. 1.
6 Stunden-Teilchenzahl-Kurve des Bochniakristalls Nr. 1.

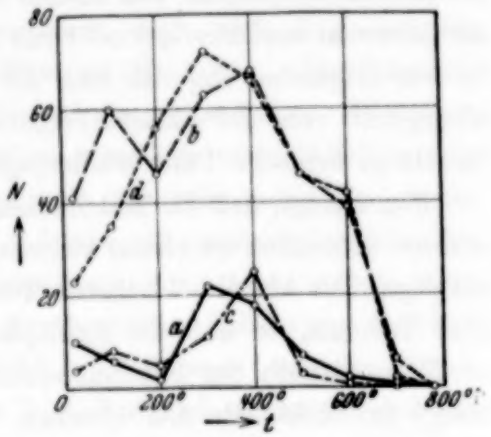


Fig. 3.
6 Stunden-Kurven von Heilbronner Salz Nr. 8.

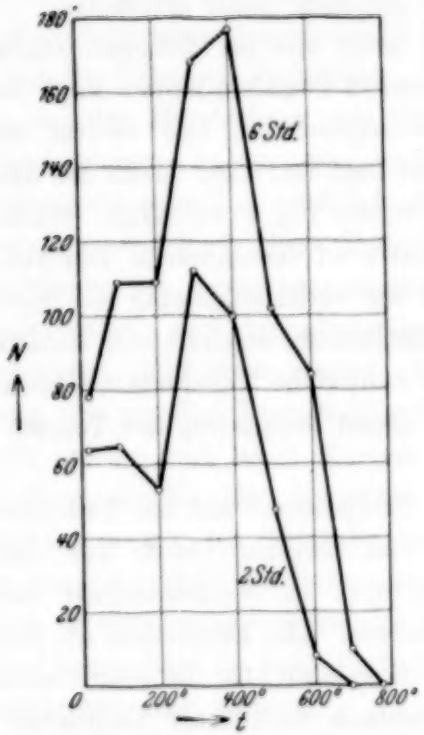


Fig. 2.
Teilchenzahl-Kurven des Heilbronner Salzes Nr. 8.

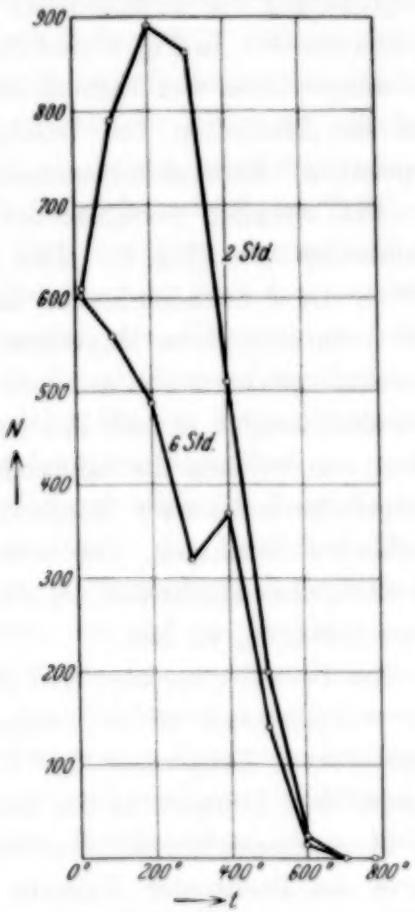


Fig. 4.
Teilchenzahl-Kurven des Bachmuter Salzes Nr. 11.

die seltenere Teilchenart des Bachmuter Salzes zu gelten, wenn die nach 6stündiger Temperdauer vorhandene größere Teilchenzahl mit der vermuteten unbeständigeren Teilchenart zusammenhängt. Ob die in Fig. 6

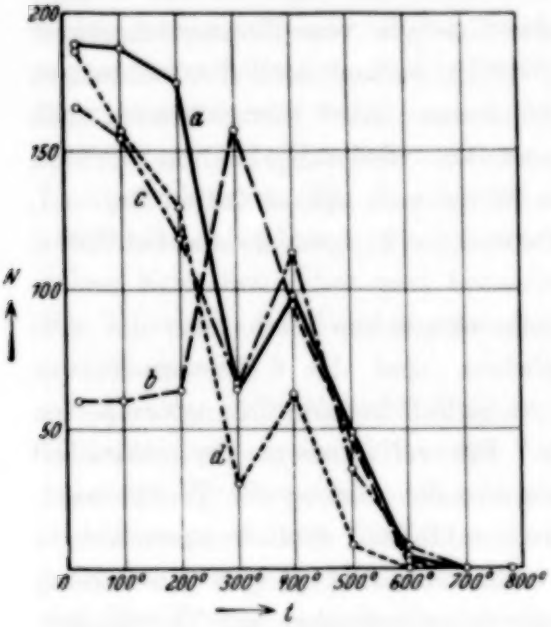


Fig. 5.
6 Stunden-Kurven von Bachmuter Salz Nr. 11.

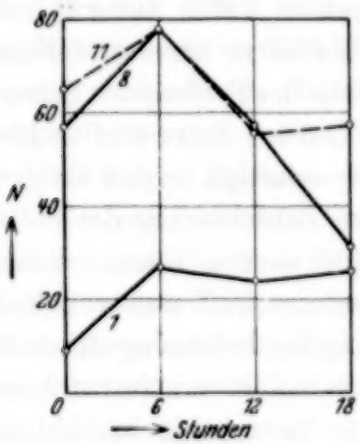


Fig. 6.
Teilchenzahlen verschiedener Kristallarten nach Temperung bei 350° C in Abhängigkeit von der Temperdauer.

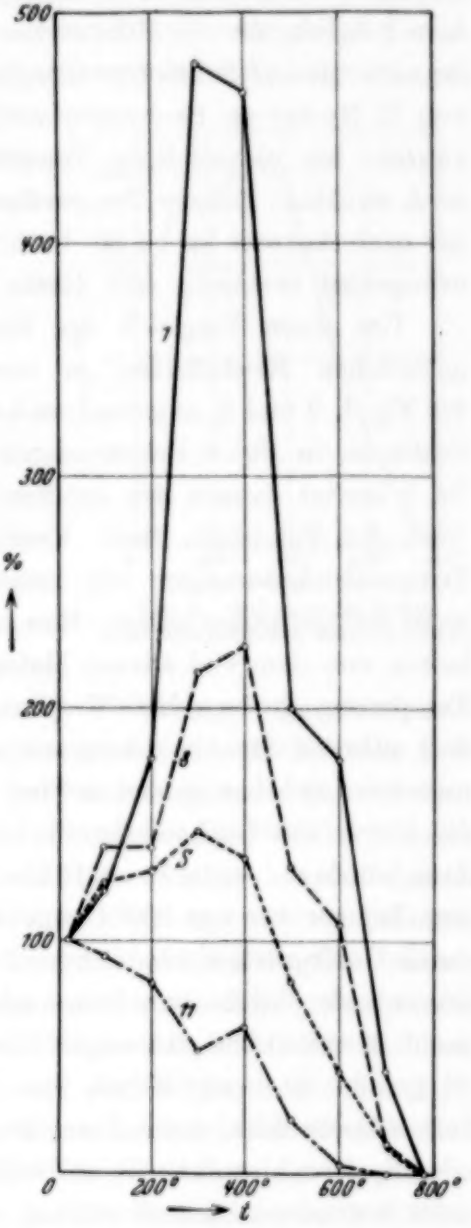


Fig. 7.
Teilchenzahl-Kurven verschiedener untersuchter Kristallarten bezogen auf gleiche Teilchenzahl im ungetemperten Zustande.

gezeichnete Summenkurve von vier Heilbronner Salzkristallen mit den Ergebnissen der typischen Fig. 2 und 3 unmittelbar verglichen werden kann, ist unsicher, da die benutzten Spaltplättchen hier nicht mit Gewißheit

dem gleichen Kristallstück entnommen werden konnten, wie bei den früheren Versuchen und den Kristallarten Nr. 1 und 11. Das Verhalten eines der vier Heilbronner Plättchen spricht dafür, daß die bei den beiden anderen Kristallarten gefundene *Beständigkeit der Ultramikronen bei* 350° *C* auch hier möglich ist. — Erhitzt man die Kristalle von Zimmertemperatur sogleich bis auf Schmelzpunktnähe (780° C), so sind nach Beobachtungen von E. Rexer an Bachmuter und Heilbronner Salz* Ultramikronen nach viertel- bis einstündiger Temperdauer im wiederabgekühlten Kristall noch sichtbar; längere Temperdauern führen zum optisch leeren Zustand, der nach Ausweis bis zu 50- bzw. 100stündiger Temperversuche bei 780° C unbegrenzt beständig sein dürfte.

Um einen Vergleich des ultramikroskopischen Verhaltens der drei natürlichen Kristallarten zu ermöglichen, sind die 6 Stunden-Kurven der Fig. 1, 2 und 4, umgerechnet auf gleiche Teilchenzahl im ungetemperten Zustande, in Fig. 7 zusammengestellt. Der vollkommene Bochniakristall Nr. 1 besitzt danach den größten prozentualen Anstieg der Teilchenzahl. Nach der Fundstelle dieses Kristalls zu schließen, dürften nennenswerte Temperaturänderungen seit seiner verhältnismäßig jungen Entstehung nicht stattgefunden haben. Man könnte daher versuchen, die Verschiedenheiten von dem viel älteren Material Nr. 8 und 11 auf den Einfluß einer Temperung geologischen Ursprungs zurückzuführen. Nimmt man an, daß während der Abkühlung zur jetzigen Temperaturlage sämtliche Ultramikronen sichtbar geblieben sind (siehe jedoch unten Ziffer 6) und daß die Kurve des Bochniakristalls Nr. 1 als Eichkurve benutzt werden darf, dann würde sich so, z. B. als Höchsttemperatur des Heilbronner Salzes Nr. 8, eine Temperatur von 200° C ergeben. Die „alten" Salze sind andererseits durch Gebirgsdruck erheblich verformt und verfestigt, so daß die geringere prozentuale Teilchenzunahme auch auf eine Erleichterung der Solbildung durch mechanische Störungen zurückgeführt werden könnte; tatsächlich ist gerade in diesen Salzen das obenerwähnte Auftreten von Teilchenketten beobachtet, das auf eine Begünstigung der Solbildung durch Kanäle oder Spalten hinweist. Beim Heilbronner Salz z. B. müßte bei Ausschluß jeder besonderen Wärmewirkung durch die Verformung mindestens eine Verdopplung der Teilchenzahl des unverformten Ausgangszustandes bewirkt worden sein.

5. Verhalten der Schmelzflußkristalle. Die Temperversuche an Schmelzflußkristallen wurden in der gleichen Weise angestellt wie an den natür-

* E. Rexer, a. a. O.

lichen Kristallen. Infolge der Höhe der Kristallisationstemperatur (800° C) und der etwa zwei Stunden dauernden Abkühlung auf Zimmertemperatur sind die Schmelzflußkristalle allerdings durch ihre Herstellung gewissermaßen bereits vorgetempert und können mit den natürlichen Kristallen nicht ohne weiteres verglichen werden. Die ultramikroskopische Untersuchung der Schmelzflußkristalle erfolgte andererseits nicht sogleich nach ihrer Herstellung, sondern nach längerer „Alterung" bei Zimmertemperatur. Ihre Teilchenzahlkurve (Fig. 8) zeigt ein durchaus ähnliches Verhalten wie bei den natürlichen Kristallen; dies geht besonders aus Fig. 7 hervor, wo diese Kurve unter „S" eingetragen ist.

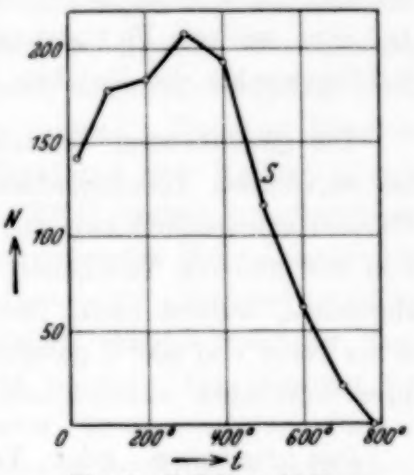


Fig. 8. Teilchenzahl-Kurve eines synthetischen NaCl-Kristalls.

Da der Schmelzflußkristall nach der Gesamttemperung der 6 Stunden-Versuchsreihe der Fig. 8 einschließlich zweistündiger Abkühlungszeit von 780° C optisch leer befunden wird, liegt die Annahme nahe, daß der Kristall unmittelbar nach seiner Entstehung knapp unterhalb der Schmelztemperatur gleichfalls optisch leer ist. Die Teilchen würden somit erst bei tieferen Temperaturen ausgeschieden werden, am zahlreichsten etwa in der Nähe von 400° C. Um dies zu prüfen, wurden vier Schmelzflußkristallplättchen mit der Teilchensumme 147 zunächst bei 700° C 6 Stunden getempert, wodurch die Teilchenzahl auf 105 abnahm; darauffolgende 6stündige Temperung bei 400° C ergab ein Anwachsen auf 121 Teilchen, durch 15stündiges Erhitzen auf 500° C wurden schließlich 223 Teilchen erzielt. Bei einer zweiten Versuchsfolge wurden bei Zimmertemperatur 111 Teilchen gezählt, nach 6stündigem Erhitzen auf 400° C 222 Teilchen; durch 17stündiges Tempern bei 250° C sank die Teilchenzahl auf 150 ab. Für das Anwachsen der Teilchen zu ultramikroskopischer Sichtbarkeit scheint demnach tatsächlich eine mittlere Temperaturlage am günstigsten zu sein. Jedenfalls ist damit zu rechnen, daß der Zustand der nach Wärmebehandlung bei Zimmertemperatur gezählten Teilchen in bezug auf das umgebende Kristallmaterial keinen Gleichgewichtszustand darstellt, sondern als unterkühlt anzusprechen ist.

6. Diskussion der Versuchsergebnisse. Die Ähnlichkeit der Teilchenzahlkurven für natürliche und Schmelzflußkristalle (Fig. 7) deutet darauf hin, daß ein gleichartiges Verhalten der Ultramikronen auch in den natürlichen

Kristallen bestehen könnte. Spaltstücke aus Heilbronn (Nr. 8) und Bachmut (Nr. 11) zeigten nach 6stündigem Tempern bei 400° C und darauffolgendem 17stündigem Erhitzen auf 250° C qualitativ die gleichen Veränderungen der Teilchenzahlen wie die Schmelzflußkristalle. Dagegen wurden unvorbehandelte Stücke gleicher Herkunft nach 6stündigem Erhitzen auf 700° C optisch leer und blieben dies auch nach 6 Stunden bei 400° C und weiteren 15 Stunden bei 500° C. Es ist immerhin denkbar, daß eine weitere Fortsetzung der Wärmebehandlung imstande ist, das Sichtbarwerden der Teilchen herbeizuführen.

Die geschilderten Versuche zeigen, daß die Temperaturlage, bei der die maximalen Teilchenzahlen auftreten, hinsichtlich des Einflusses der Wärmevergangenheit zwei deutlich verschiedene Temperaturgebiete trennt. Von der labileren Teilchenart des Bachmuter Salzes (Laugeneinschlüsse?) abgesehen, scheint diese Temperatur für alle untersuchten Kristallarten in der Nähe von 400° C gelegen zu sein, was eine chemische Gleichartigkeit ihrer Solteilchen wahrscheinlich macht.

Das Auftreten oder Verschwinden von Ultramikronen zwischen Zimmertemperatur und 400° C erfolgt bei allen Salzen mit bemerkenswerter Geschwindigkeit. Sie ist bei Schmelzflußkristallen am größten, so daß hier bereits mit einer gewissen Verfälschung der Teilchenzahlen bei der Abkühlung von höheren Temperaturen, sowie Alterung bei Zimmertemperatur zu rechnen ist. Bei natürlichen Kristallen blieb ein Aufschub der ultramikroskopischen Untersuchung um 12 bis 24 Stunden noch ohne Einfluß auf die Teilchenzahl; nach längerem Liegen von ungefähr acht Tagen schien jedoch die Teilchenzahl etwas abzunehmen. Es blieb ungeklärt, ob die im Temperaturgebiet unterhalb 400° C beobachteten Teilchenzahl-Abnahmen auf Dispergierung oder weitere Koagulation des Teilchenmaterials zurückzuführen sind. Findet Koagulation statt, so sollte sie bei höheren Temperaturen rascher erfolgen als bei tieferen und sich überdies bei einer Zunahme der Temperdauern durch Abnahme der Teilchenzahlen geltend machen. Die Gesamtheit der gemachten Wahrnehmungen, insbesondere über den Einfluß der Temperdauer bei 350° C (Fig. 6), spricht in beiden Punkten eher für das Gegenteil. Reversibilität und Geschwindigkeit der ultramikroskopischen Zählbefunde könnten daraufhin versuchsweise auf eine Reaktion örtlich konzentrierter winziger Mengen von gitterfremden Bestandteilen mit dem umgebenden Grundmaterial zurückgeführt werden; solange kein Aufschluß über die chemische Natur der Teilchen vorliegt, ist aber eine sichere Deutung unmöglich.

Die ultramikroskopischen Veränderungen im Temperaturgebiet oberhalb 400° C verlaufen bei steigender Temperatur mit ähnlicher Geschwindigkeit wie die entsprechenden entgegengesetzten Änderungen der Teilchenzahlen im tieferen Temperaturgebiet. Die umgekehrten Vorgänge sind erheblich langsamer und nur an den Schmelzflußkristallen direkt beobachtet. Das Verhalten der Schmelzflußkristalle schließt es jedenfalls aus, die gefundenen Abnahmen der Teilchenzahlen bei steigenden Temperaturen mit einer Verminderung der im tieferen Temperaturgebiet entstandenen Ultramikronen durch Koagulation zu größeren, ultramikroskopisch nicht mehr sichtbaren Teilchen in Verbindung zu bringen. Überdies konnten von E. Rexer an dem natürlichen Kristallmaterial von Heilbronn und Bachmut nach kurzdauerndem Tempern bei 780° C direkte Anhaltspunkte für eine „Lösung" der Teilchensubstanz im umgebenden Kristall gefunden werden*. Die Verschiedenheiten gegen das tiefere Temperaturgebiet können somit nur durch Annahme grundsätzlich verschiedenartiger Vorgänge im Kristallinnern verständlich gemacht werden. Zur Deutung der Abnahme der Teilchenzahlen bei gesteigerter Temperwirkung dürften nur örtliche Mischkristallbildung oder Entstehung eutektischer Schmelzen in Betracht kommen. Im ersteren Falle könnte die Temperaturlage, für welche die erste Verringerung der Teilchenzahl gefunden wird, von der Konzentration des Teilchenmaterials abhängen — ein Einfluß, der unter den vorliegenden Versuchsumständen trotz Konzentrationsverschiedenheiten von etwa 1 : 100 nicht beobachtet ist. Sollte es sich um einen in der Nähe von 400° C gelegenen eutektischen Schmelzpunkt handeln, so würde dies z. B. für $MgCl_2$, $PbCl_2$, TlCl denkbar sein, Verbindungen, die als Verunreinigungen von NaCl tatsächlich bekannt sind. Leider ist es durch Kristallisation von NaCl aus Schmelzen mit geringen Fremdzusätzen bisher nicht gelungen, Anhaltspunkte für die wirkliche Beschaffenheit der Teilchen aufzufinden.

7. *Folgerungen.* Die vorliegenden Versuche zeigen, daß innerhalb des gesamten Temperaturgebietes bis zum Schmelzpunkt wenigstens in der Verteilung und Beschaffenheit der *ultramikroskopisch* kontrollierbaren Verunreinigungen des Steinsalzes Veränderungen stattfinden. Sie ereignen sich somit tatsächlich unter den gleichen Bedingungen wie die bereits eingangs erwähnten Beeinflussungen struktur„empfindlicher" Kristalleigenschaften. Die fortschreitende „Lösung" der Ultramikronen im Kristallmaterial bei hohen Erhitzungstemperaturen (> 400° C) kann als beginnende Homogenisierung der Kristalle in bezug auf die räumliche

* E. Rexer, a. a. O.

Verteilung ihrer ultramikroskopischen Verunreinigungen aufgefaßt werden. Bei genügend rascher Abkühlung eines derartigen Zustandes, wie sie vor allem in den Schmelzflußkristallen vorliegt, „frieren" die Fremdbausteine an Ort und Stelle „ein" und erzeugen dadurch innere Spannungen. Ein Einfluß dieser Art ist für Temperungen oberhalb 600° C bereits von Blank an der Zerreißfestigkeit und Streckgrenze der Steinsalzkristalle gefunden worden. Ebenso dürfte das mangelhafte Rekristallisationsvermögen hochgetemperter natürlicher Salzkristalle sowie der Schmelzflußkristalle (Przibram) nur auf dieser Grundlage zu verstehen sein.

Wenn man die Zunahme der Teilchenzahl natürlicher Kristalle bei Temperung bis 400° C als Koagulation des Teilchenmaterials auffaßt, ihre Abnahme oberhalb 400° C als molekulare Lösung im Kristall, dann sollte der Gehalt des Kristalls an molekular-dispersem Teilchenmaterial bei etwa 400° C einen Kleinstwert besitzen. Orientierende Versuche über den Einfluß des Temperns auf die Intensität der Verfärbung der Kristalle durch kurzwelliges Luftultraviolett scheinen Anhaltspunkte dafür zu geben, daß dies tatsächlich zutrifft. Die Absorption des färbenden Luftultravioletts erfolgt notwendigerweise im Bereich der mechanischen und chemischen Störungsstellen des Kristalls*, da die Eigenfrequenzen seiner Gitterbausteine erheblich kürzerwellig sind. Fig. 9 enthält eine schematische Gegenüberstellung der Temperkurven für die Teilchenzahlen N und den lichtelektrisch bestimmten Absorptionskoeffizienten k der unter gleichen Bestrahlungsbedingungen erhaltenen Steinsalzfärbungen. Es scheint danach, daß die färbende Absorption wirklich gegensinnig zur Menge des koagulierten Teilchenmaterials verläuft und demnach mit dem Gehalt an hochdispersen Verunreinigungen zusammenhängt.

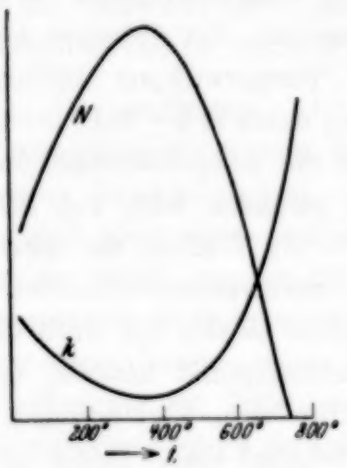


Fig. 9.
Schematischer Verlauf der Ultramikronen-Anzahl (N) und der lichtelektrischen Absorption (k) in Abhängigkeit von der Wärmevergangenheit.

Die Herstellung der Schmelzflußkristalle erfolgte mittels einer Versuchsanordnung, die das Institut der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdankt.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, 20. Dezember 1930.

* A. Smekal, Wien. Akad. Anz. 1926, S. 195.

Zur Theorie des Photoeffektes an Metallen.

Von **Ig. Tamm** und **S. Schubin** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1931.)

In einem feldfreien Raume kann bekanntlich der Photoeffekt an freien Elektronen nicht stattfinden. Die Photoemission der Metalle (sowie deren Lichtabsorption überhaupt) wird ermöglicht 1. durch den Potentialsprung an der Grenze Metall — Vakuum (Oberflächeneffekt) und 2. durch die Bindung der Leitungselektronen im Metall (Volumeneffekt). — Der Oberflächeneffekt, der auf Grund der einfachen Sommerfeldschen Theorie berechnet werden kann, ist für die Lichtabsorption relativ belanglos, für den Photoeffekt dagegen bei nicht zu hohen Lichtfrequenzen ausschlaggebend. Die berechneten Werte der Ausbeute, sowie die Lage des Maximums der Ausbeute und die Abhängigkeit von der Polarisation des Lichtes stehen in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung. — Der Volumeneffekt ist für die Lichtabsorption ausschlaggebend, für die Elektronenemission dagegen erst nach dem Überschreiten einer „zweiten langwelligen Grenze" ν_0' wesentlich. Das Überschreiten dieser Frequenz, die nach der Blochschen Theorie abgeschätzt werden kann und viel größer als die Grenzfrequenz ν_0 des Oberflächeneffektes ist, äußert sich in einem zweiten Anstieg der Ausbeutekurve bei $\nu > \nu_0'$. — Es werden unter anderem einige weitere Fragen, wie z. B. der Einfluß der Zusammenstöße der Elektronen mit dem Metallgitter, Wirkung fremder Oberflächenschichten, Temperaturabhängigkeit usw., kurz besprochen.

§ 1. Einleitung und Zusammenfassung. Der Photoeffekt in Metallen, insbesondere die Eigentümlichkeiten des selektiven Photoeffekts, sind öfters Gegenstand theoretischer Untersuchungen gewesen, wobei man gewöhnlich spezielle Annahmen über die Art der Bindung der Elektronen in Metallen einführte. Wentzel* hat als erster auf die Möglichkeit hingewiesen, diese Eigentümlichkeiten auf Grund der einfachen Sommerfeldschen Theorie der Metalle zu verstehen.

Die Theorie von Wentzel ist aber nicht frei von Einwänden. Die Leitungselektronen im Metall sind nach der Sommerfeldschen Theorie als frei anzusehen. Andererseits können bekanntlich an freien Elektronen in einem feldfreien Raume überhaupt keine Photoprozesse stattfinden, denn die Energie und der Impuls können bei solchen Prozessen nicht gleichzeitig erhalten werden. Wentzel findet den Ausweg aus dieser Schwierigkeit in der Tatsache, daß das Licht beim Eindringen in das Metall absorbiert wird, und daß andererseits unter dem Einfluß einer *abklingenden* (im Gegensatz zu einer ungedämpften) Lichtwelle der Photoeffekt an einem freien

* G. Wentzel, Sommerfelds Festschrift, 1928, S. 79.

Elektron sehr wohl möglich ist*. Indem Wentzel also mit abklingenden Lichtwellen rechnet, gelingt es ihm in der Tat, die Erfahrungstatsachen qualitativ richtig theoretisch zu deuten.

Man darf aber eigentlich in einer folgerichtigen *mikroskopischen* Theorie bei der Bestimmung der Wahrscheinlichkeit eines *elementaren* Photoprozesses überhaupt nicht mit einem *makroskopisch* definierten Absorptionskoeffizienten rechnen, dessen Wert von vornherein als bekannt vorausgesetzt wird**, denn die Lichtabsorption in Metallen wird ja im wesentlichen durch die Photoprozesse selbst bedingt. Die Absorption eines Lichtquants durch ein freies Leitungselektron ist nämlich nichts anderes, als ein Photoeffekt im erweiterten Sinne des Wortes. Zwar ist die lichtelektrische Ausbeute relativ zu der absorbierten Lichtenergie sehr klein, d. h. es gelangt unter gewöhnlichen Verhältnissen in den Außenraum nur ein kleiner Bruchteil der Leitungselektronen, die ein Lichtquant absorbiert haben, es müssen aber alle Photoprozesse *einheitlich* behandelt werden, unabhängig davon, ob das Photoelektron aus dem Metall austritt oder nicht***.

Es entsteht somit die grundsätzliche Frage: wodurch wird die Absorption eines Lichtquants durch ein Leitungselektron, und der Photoeffekt im besonderen, überhaupt ermöglicht? Indem wir uns auf den sichtbaren und ultravioletten Bereich des Spektrums beschränken, können wir antworten: 1. durch den *Potentialsprung an der Grenze Metall—Vakuum* und das dadurch bedingte exponentielle Abklingen der Elektroneneigenfunktionen an dieser Grenze, den Wentzel gänzlich außer acht gelassen hat (*Oberflächeneffekt*), und 2. durch die *Bindung der Leitungselektronen*, d. h. durch die Abweichungen des Potentials im Metallinnern von seinem Mittelwert (*Volumeneffekt*). Beide Effekte bedingen sowohl Lichtabsorption wie Elektronenemission, für die erstere ist aber der Volumeneffekt, für letztere dagegen der Oberflächeneffekt maßgebend.

Es wird nämlich an der Oberfläche (in einer Schicht von der Größenordnung 10^{-7} cm) nur etwa ein Tausendstel der einfallenden Lichtquanten absorbiert, wobei aber ein Photoelektron etwa auf zehn absorbierte Quanten

---

* Eine monochromatische abklingende Welle kann nämlich in Fourierkomponenten zerlegt werden, die derselben Frequenz ν, aber verschiedenen Wellenlängen λ entsprechen, so daß der Impuls h/λ dieser Komponenten von ihrer Energie $h\nu$ unabhängig wird. Das ermöglicht die Erfüllung beider Erhaltungssätze bei dem Photoeffekt.

** Es fällt zwar dieser Absorptionskoeffizient aus den Wentzelschen Endformeln fort, in prinzipieller Hinsicht ändert das aber die Sachlage nicht.

*** Weiter wäre nach der Wentzelschen Auffassung bei sehr dünnen Metallschichten eine Verminderung der Ausbeute zu erwarten, was nicht der Fall ist.

ausgelöst wird, so daß die lichtelektrische Ausbeute von der richtigen Größenordnung 10^{-4} Elektronen auf ein Lichtquant ausfällt. Dagegen werden von der überwiegenden Mehrzahl der Lichtquanten, die in einer Schicht von der Größenordnung einer Lichtwellenlänge absorbiert werden (Volumeneffekt), keine Photoelektronen ausgelöst, denn die Absorption im Metallinnern findet wegen der dort gültigen Diffraktionsbedingungen nur an den verhältnismäßig langsameren Leitungselektronen statt, so daß die Geschwindigkeitskomponente dieser Elektronen senkrecht zur Oberfläche nach der Absorption des Quantes $h\nu$ zu klein ist, um die Überschreitung der Potentialschwelle Metall—Vakuum zu ermöglichen. Erst bei höheren Frequenzen, nämlich nach der Überschreitung der „zweiten langwelligen Grenze" ν_g', die viel höher als die für den Oberflächeneffekt maßgebende „erste Grenzfrequenz" ν_g liegt, wird auch der Volumeneffekt lichtelektrisch wirksam, was sich in einem zweiten Aufstieg der lichtelektrischen Ausbeutekurve äußert.

Wir werden den Oberflächen- und den Volumeneffekt im folgenden gesondert besprechen, wobei wir auch einige Bemerkungen über den Einfluß der Zusammenstöße der Elektronen mit dem Metallgitter und die Wirkung fremder Oberflächenschichten anschließen werden.

Als das Manuskript unserer Arbeit schon fertig war, erhielten wir Kenntnis von einer kürzlich erschienenen Arbeit von Fröhlich über den Photoeffekt an dünnen Metallschichten*, dessen Ausführungen unserer Berechnung des Oberflächeneffekts ähnlich sind**. Wir haben deshalb die Einzelheiten dieser Rechnungen gänzlich unterdrückt*** und werden uns im folgenden bei der Besprechung des Oberflächeneffekts hauptsächlich mit denjenigen physikalischen Fragen beschäftigen, die von Fröhlich nicht genügend geklärt sind, oder in denen wir uns den Ansichten von Fröhlich nicht anschließen können.

§ 2. Der Oberflächeneffekt. Bei der Besprechung des Oberflächeneffekts können wir uns der einfachen Pauli-Sommerfeldschen Theorie der Metalle bedienen, also die Leitungselektronen als frei ansehen und den periodischen Verlauf des Potentials im Metallinnern vernachlässigen. In dieser Näherung können im Metallinnern, wie schon bemerkt, keine Ab-

* H. Fröhlich, Ann. d. Phys. **7**, 103, 1930.

** Den auf den Oberflächeneffekt sich beziehenden Teil unserer Arbeit haben wir am 23. August 1930 auf dem Physikertag der Sowjetunion in Odessa vorgetragen; die Veröffentlichung war aus äußeren Gründen verzögert worden.

*** Sie werden demnächst in ausführlicher Form im Journ. d. Phys.-Chem. Gesellsch. (russisch) erscheinen.

sorptionsvorgänge stattfinden. An der Grenze Metall—Vakuum ändert sich aber das Potential sprungweise und die für einen feldfreien Raum gültigen Betrachtungen werden hinfällig: das Lichtquant kann sehr wohl an der Schwelle von einem Elektron absorbiert werden, indem die Aufrechterhaltung des Impulssatzes durch die Beteiligung der Potentialschwelle (d. h. des Metallstücks als ganzen) an dem Absorptionsvorgang ermöglicht wird. Mathematisch hängt dies mit der Tatsache zusammen, daß die Wellenfunktion der Leitungselektronen, deren Energie W kleiner als die Potentialschwelle C ist, an dieser Schwelle nicht plötzlich abbricht, sondern expotential abfällt. Dieses Abklingen der Elektronenwellen an der Metalloberfläche (ebenso wie das von Wentzel phänomenologisch eingeführte Abklingen der Lichtwelle im Metallinnern) hat zur Folge, daß die Wahrscheinlichkeit des Photoeffekts auch bei der Wechselwirkung des Elektrons mit einer *ungedämpften Lichtwelle* endlich ausfällt*.

Die in dieser Weise stattfindende lichtelektrische Elektronenemission ist von der Dicke der Metallschicht unabhängig** und kann als ein Oberflächeneffekt bezeichnet werden. Zwar läßt sich bei der gewöhnlichen Behandlungsweise nicht entscheiden, ob die Photoelektronen wirklich nur an der Oberfläche ausgelöst werden, denn bei vorgegebener Geschwindigkeit eines Leitungselektrons bleibt seine Lage im Metall unbestimmt. Denken wir uns aber ein Wellenpaket von der üblichen Form, dessen Abmessungen klein gegen die Lichtwellenlänge, aber groß im Vergleich mit der de Broglieschen Wellenlänge des Elektrons sind***. An einem solchen Wellenpaket, wie leicht zu beweisen ist, finden keine Absorptionsvorgänge statt, soweit es sich im feldfreien Raume (im Innern des Metalls) befindet, wohl aber, wenn es an die Metalloberfläche streift (wobei seine Form selbstverständlich verändert wird). Eine entsprechende Behauptung gilt auch für die Möglichkeit eines unter Lichtabsorption stattfindenden Übergangs eines Elektrons vorgegebener Geschwindigkeit und unbestimmter Lage in den durch ein solches Wellenpaket beschriebenen Zustand höherer Geschwindigkeit. Das bedeutet, daß die Photoelektronen wirklich nur an der Oberfläche ausgelöst werden.

§ 3. Der Photostrom. Wir nehmen der Einfachheit halber an, daß an der Metalloberfläche $x = 0$ das auf die Einheit der Elektronenladung

---

* Fröhlich hat, wie bemerkt, ähnliche Rechnungen durchgeführt, aber die Bedeutung dieser Zusammenhänge nicht erkannt. Vgl. § 6.

** Soweit die Interferenz der an beiden Oberflächen der Schicht ausgelösten Elektronenwellen vernachlässigt werden kann.

*** Diese Bedingungen sind für die überwiegende Mehrzahl der Leitungselektronen miteinander verträglich.

bezogene Potential sich sprungweise um den Betrag C ändert. Die Schrödingerfunktion eines freien Elektrons im Innern des Metalls hat die Form

$$\Psi_{K_1, K_2, K_3} = e^{i(2\pi \nu_{K_1 K_2 K_3} t - K_2 y - K_3 z)} (a_1 e^{-iK_1 x} + a_2 e^{iK_1 x}),$$

$$K^2 = K_1^2 + K_2^2 + K_3^2 = \mu \nu_{K_1 K_2 K_3}, \quad \mu = \frac{8\pi^2 m}{h} = 10{,}9\,\mathrm{sec/cm^2} \tag{1}$$

wo a_1 und a_2 Konstanten sind. Im Außenraum ($x > 0$) hat man K_1 durch

$$K_1' = \sqrt{K_1^2 - \mu \nu_a}, \quad h\nu_a = C$$

zu ersetzen. Absorbiert das Elektron ein Lichtquant $h\nu$, so werden die Normalkomponenten seines Fortschreitungsvektors im Metall bzw. im Außenraum gleich k_1 bzw. gleich k_1':

$$k_1 = \sqrt{K_1^2 + \mu \nu}, \quad k_1' = \sqrt{k_1^2 - \mu \nu_a}.$$

Bezeichnet man mit $\bar{K}$ den Maximalbetrag des Fortschreitungsvektors der Leitungselektronen (bei der Temperatur $T = 0^0$ abs.) und die entsprechende Frequenz mit $\bar{\nu}$, so gilt bekanntlich

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\mu} \bar{K}^2, \quad \bar{K} = \pi \left(\frac{3n}{\pi}\right)^{1/3}, \tag{2}$$

wo n die Zahl der Leitungselektronen im Kubikzentimeter bedeutet.

Fröhlich hat in der zitierten Arbeit die Dichte j des gesamten Photostroms berechnet, der von den *beiden* Oberflächen einer dünnen Metallschicht ausgelöst wird, indem er den unter der Einwirkung des auffallenden Lichtes sich ausbildenden stationären Zustand untersuchte. Sein Ergebnis lautet [l. c., die der Gleichung (11a) vorangehende Formel]:

$$j = \frac{e^3 \nu_a E_x^2}{64\pi^5 m^2 \nu^4} \int_{0, \sqrt{\mu(\nu_a - \nu)}}^{\sqrt{\mu \bar{\nu}}} \frac{dK_1 K_1^2 (\bar{K}^2 - K_1^2)(K_1^2 + \mu\nu + \frac{3}{4}\mu\nu_a)\sqrt{K_1^2 + \mu(\nu - \nu_a)}}{(K_1^2 + \mu\nu)^2}. \tag{3}$$

Die untere Integrationsgrenze ist $\sqrt{\mu(\nu_a - \nu)}$ für $\nu < \nu_a$ und Null für $\nu > \nu_a$; E_x bedeutet die Normalkomponente der Amplitude des elektrischen Lichtvektors. Führt man statt K_1 die Integrationsvariable $\xi = K_1 \mu^{-1/2}$ ein, so erhält man

$$j = \frac{e^3 \nu_a E_x^2}{\pi h^2 \nu^4} \int_{0, (\nu_a - \nu)^{1/2}}^{\bar{\nu}^{1/2}} \frac{d\xi\, \xi^2 (\bar{\nu} - \xi^2)(\xi^2 + \nu + \frac{3}{4}\nu_a)\sqrt{\xi^2 + \nu - \nu_a}}{(\xi^2 + \nu)^2}. \tag{3'}$$

Wir haben dagegen nach der Methode der Variationen der Konstanten den an *einer* Oberfläche eines unendlichen, einen Halbraum erfüllenden Metallstücks ausgelösten Photostrom berechnet (kontinuierliches Eigenwertspektrum!) und erhielten:

$$j = \frac{8\,e^3\,\nu_a}{\pi h^2\,\nu^4}\,E_x^2 \int_{0,\sqrt{\nu_a-\nu}}^{\sqrt{\nu}} d\xi\,\frac{\xi^2\,(\nu-\xi^2)\,(\xi^2+\nu)\,\sqrt{\xi^2+\nu-\nu_a}}{(\sqrt{\xi^2+\nu}+\sqrt{\xi^2+\nu-\nu_a})^4}. \tag{4}$$

Halbiert man den von Fröhlich berechneten Photostrom und berücksichtigt man weiter die Reflexion der Elektronen an der Metalloberfläche, wozu der Integrand von (3) mit dem Durchlässigkeitskoeffizient

$$D = \frac{4\,k_1\,k_1'}{(k_1+k_1')^2} \tag{5}$$

der Oberfläche für die Elektronenwellen zu multiplizieren ist*, so stimmt das Ergebnis bis auf einen Korrektionsfaktor:

$$\frac{1+\dfrac{\nu_a}{\xi^2+\nu}+\cdots}{1+\dfrac{3}{4}\dfrac{\nu_a}{\xi^2+\nu}} = 1+\frac{1}{4}\frac{\nu_a}{\xi^2+\nu}+\cdots \quad (\nu_a < \xi^2+\nu)$$

in dem Integranden mit unserer Formel (4). Das Auftreten dieses Faktors erklärt sich vermutlich dadurch, daß Fröhlich bei der Aufstellung von (3) eine gewisse Mittelwertbildung (l. c., S. 114) nur näherungsweise ausgeführt hat.

Je nach dem Verhältnis der Dicke der Metallschicht zu der freien Weglänge der Elektronen wird die Formel (3′) bzw. die Formel (4) zu benutzen sein.

Das merkwürdige an diesen Formeln ist (wie auch Fröhlich hervorhebt), daß *die tangentiellen Komponenten E_y und E_z des elektrischen Licht-*

---

* Im Falle eines unendlichen Metallstückes verbleiben nämlich die an der Oberfläche nach innen reflektierten Photoelektronen in dem Metall; im Falle einer dünnen Metallschicht treten sie dagegen schließlich (gelegentlich nach einer Anzahl weiterer Reflexionen) aus dem Metall heraus. In Wirklichkeit ist freilich die Potentialschwelle nicht stufenartig, sondern abgerundet, so daß $D \sim 1$; für das Endergebnis ist das aber nicht sehr wesentlich.

vektors für den Photoeffekt unwirksam sind†. Das entspricht der bekannten Abhängigkeit des Photostroms von der Lage des elektrischen Lichtvektors, die im Gebiet der *Selektivität* besonders ausgeprägt ist. Der Resteffekt des tangentiell zu der Oberfläche schwingenden Lichtes ist auf den lichtelektrischen Volumeneffekt††, sowie auf die von uns gänzlich vernachlässigte, durch die atomistische Struktur bedingte Rauhigkeit der Metalloberfläche zurückzuführen (vgl. § 5 und 7).

Bei der Auswertung der Formel (4) kann der Nenner des Integranden in allen praktisch vorkommenden Fällen mit genügender Näherung gleich

$$(\sqrt{\xi^2+\nu}+\sqrt{\xi^2+\nu-\nu_a})^4 \simeq (4\sqrt{\xi^2+\nu}\sqrt{\xi^2+\nu-\nu_a})^2+(\xi^2+\nu)\,\nu_a$$
$$=(\xi^2+\nu)\,[16\,(\xi^2+\nu-\nu_a)+\nu_a]$$

gesetzt werden, was im wesentlichen auf die Ersetzung des arithmetischen Mittelwerts der Wurzelausdrücke durch den geometrischen hinausläuft. Dividiert man weiter j durch $\frac{c}{8\pi}E^2\cos\varphi$, wo φ der Einfallswinkel des Lichtes ist, so erhält man für die lichtelektrische Ausbeute α, bezogen auf die *einfallende* Energie, den Wert

$$\alpha=\frac{e^2\,\nu_a}{2\,c\,h^2\,\nu^4\cos\psi}\left(\frac{E_x}{E}\right)^2\left(S_1(\nu)+S_2(\nu)\right) \tag{6}$$

wobei

$$S_2=-\frac{\nu_a}{2}\int_{0,(\nu_a-\nu)^{1/2}}^{\bar\nu^{1/2}}\frac{(\bar\nu-\xi^2)\,\xi^2\,d\xi}{(\xi^2+\nu-\frac{15}{16}\nu_a)\sqrt{\xi^2+\nu-\nu_a}} \tag{6'}$$

nach elementaren Formeln ausgewertet, aber in den meisten Fällen im Vergleich mit

$$S_1=8\int_{0,(\nu_a-\nu)^{1/2}}^{\bar\nu^{1/2}}\frac{(\bar\nu-\xi^2)\,\xi^2\,d\xi}{\sqrt{\xi^2+\nu-\nu_a}}=\sqrt{\bar\nu\triangle}\,(3\triangle-\bar\nu)-(\triangle-\bar\nu)(3\triangle+\bar\nu)\lg\frac{\sqrt{\bar\nu}+\sqrt{\triangle}}{\sqrt{|\triangle-\bar\nu|}} \tag{6''}$$

† Man kann dies auch unmittelbar einsehen. Die Amplitude der Übergangswahrscheinlichkeit $(K_1, K_2, K_3) \to (k_1, k_2, k_3)$ ist proportional zu

$$\int \psi^*_{k_1,k_2,k_3}\,\boldsymbol{E}\,\mathrm{grad}\,\psi_{K_1,K_2,K_3}\,d\tau.$$

Da die Lichtwellenlänge viel größer als die de Broglie sche Wellenlänge der Mehrzahl der Leitungselektronen ist, so kann die Abhängigkeit des Vektors $\boldsymbol{E}$ von den Koordinaten gegenüber derjenigen von ψ vernachlässigt werden. Beachtet man weiter, daß ψ von der Form $u(x,t)\,e^{-i(K_2 y+K_3 z)}$ ist, so ergibt sich im Falle $E_x=0$ unter Berücksichtigung der Orthognalitätsbedingungen

$$\int \psi^*_k\,\boldsymbol{E}\,\mathrm{grad}\,\psi_K\,d\tau=-i\,(E_y K_2+E_z K_3)\int\psi^*_k\,\psi_K\,d\tau=0.$$

†† Der Volumeneffekt kann sich schon unterhalb der „zweiten lichtelektrischen Grenzfrequenz" ν'_g bemerkbar machen; vgl. § 5 und 6.

vernachlässigt werden kann; dabei bedeutet Δ den Überschuß der einfallenden Frequenz ν über die Frequenz ν_g der langwelligen lichtelektrischen Grenze:

$$\Delta = \nu - \nu_g \quad \nu_g = \nu_a - \bar{\nu}. \tag{7}$$

Fröhlich hat gezeigt, daß seine Formel die Abhängigkeit des Photostroms von der Frequenz ν qualitativ richtig wiedergibt und insbesondere die Lage des Ausbeutemaximums bei Li, Na und K richtig bestimmt. Da aber bei ihm quantitative Angaben über die Ausbeute, sowie über die Schärfe des Maximums fehlen, so seien hier die Verhältnisse an einem Beispiel illustriert (Fig. 1). Die ausgezogene Kurve ist den Messungen von Suhrmann und Theissing an kompaktem, im Vakuum destilliertem Kalium entnommen*, die gestrichelte ist nach der Formel (6) für das unpolarisierte Licht und für den Einfallswinkel $\varphi = 60^0$ berechnet worden.

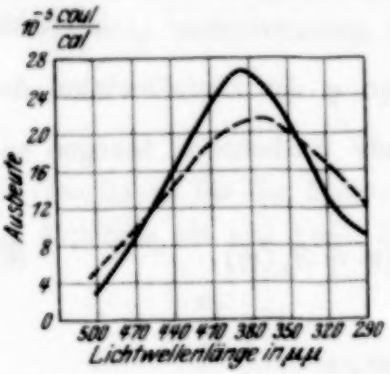


Fig. 1. Lichtelektrische Ausbeute, bezogen auf die einfallende Energie an Kalium.
Ausgezogene Kurve — beobachtet.
Gestrichelte Kurve — berechnet.

Dabei waren die den Frequenzen $\bar{\nu}$ und ν_g entsprechenden Lichtwellenlängen $\bar{\lambda} = c/\bar{\nu}$ bzw. $\lambda_g = c/\nu_g$ gleich 605 bzw. 620 mμ gesetzt; der erste Wert ist nach (2) berechnet, der zweite ist nicht genau bekannt und war näherungsweise den erwähnten Messungen von Suhrmann und Theissing entnommen.

Die theoretische Kurve ist erstens viel zu flach. Wie schon Wentzel (l. c.) bemerkt hat, muß aber die Berücksichtigung der Blochschen Verfeinerung der Sommerfeldschen Theorie die Kurve steiler machen. Weiter ist die theoretische Kurve nach rechts gegen die experimentelle verschoben. Beachtet man aber, daß die *theoretische Formel nur von zwei individuellen Konstanten* ν_g und $\bar{\nu}$ *abhängt*, von denen die erste nicht genau bekannt ist und die zweite gänzlich unabhängig von den lichtelektrischen Erscheinungen bestimmt wird, so ist wohl die Übereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung auch in quantitativer Weise als befriedigend zu bezeichnen.

Eigentlich müßte man bei den Rechnungen nicht nur die Wirkung des einfallenden Lichtes, sondern auch die des reflektierten berück-

* R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **52**, 453, 1928; die Polarisation und der Einfallswinkel des Lichtes sind leider nicht angegeben. Der von uns benutzte Wert $\varphi = 60^0$ entspricht der üblichen Meßanordnung.

sichtigen*. Da die lichtelektrisch wirksame Oberflächenschicht viel dünner als die Wellenlänge des Lichtes ist, so würde dies den berechneten Wert der Ausbeute etwa im Verhältnis $\left(\frac{E_x + E'_x}{E_x}\right)^2$ erhöhen (der Akzent kennzeichnet den elektrischen Vektor des reflektierten Lichtes), was die Übereinstimmung mit der Erfahrung verschlechtern könnte. Vorläufig werden wir aber diese Frage nicht näher verfolgen.

Fröhlich hat weiter gezeigt, daß die beobachtete Energieverteilung der Photoelektronen sich mit abnehmender Dicke der Metallschicht (Ausschluß des Volumeneffekts!) dem theoretisch verlangten Verlauf annähert.

§ 4. Lichtabsorption und Photoeffekt. Die Lichtabsorption in Metallen hängt exponentiell von der Dicke der Metallschicht ab und ist somit als ein Volumeneffekt zu bezeichnen. Kronig** hat auch wirklich an Hand der Blochschen Theorie der Metalle gezeigt, daß die Lichtabsorption im wesentlichen durch den periodischen Verlauf des Potentials im Metallinnern und die dadurch bedingte Bindung der Leitungselektronen bestimmt wird. Der Photoeffekt, der doch nur ein Spezialfall der Lichtabsorption ist, wird dagegen, wie wir gesehen haben, im wesentlichen durch den exponentiellen Abfall der Elektronenwellen an der Metalloberfläche bedingt; andererseits ist dieser Oberflächeneffekt für die gesamte Lichtabsorption relativ unwesentlich***. Es entsteht somit die schon im § 1 erwähnte Aufgabe, den auffallenden Unterschied zwischen der lichtelektrischen Wirksamkeit des Volumen- und des Oberflächeneffekts zu erklären.

Dieser Unterschied kann nicht etwa durch die Zusammenstöße erklärt werden, welche die im Metallinnern ausgelösten Elektronen auf ihrem Wege zu der Oberfläche zu erleiden haben. Es sei nämlich die Lichtintensität im Metall gleich $J = J_0 e^{-\eta x}$, die freie Weglänge der Elektronen gleich l. In einer Schicht von der Dicke d werden pro Zeit- und Flächeneinheit $-\frac{1}{h\nu}\frac{dJ}{dx}dx$ Elektronen ausgelöst. Es sei $p(\nu)$ der Bruchteil der aus-

---

* Die Reflexion des Lichtes ist nach unserer Terminologie im wesentlichen ein Volumeneffekt, denn sie spielt sich in einer Schicht von der Größenordnung einer Lichtwellenlänge ab. Die Ausführungen der §§ 1 und 4 über die Lichtabsorption lassen sich auch auf die Reflexion übertragen.

** R. de L. Kronig, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 409, 1929.

*** Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß der Bruchteil Z der an der Oberfläche absorbierten Lichtquanten

$$Z = \frac{4e^2}{ch}\beta'\left(\frac{\bar{\nu}}{\nu}\right)^{5/2}\left(\frac{E_x}{E}\right)^2\frac{1}{\cos\varphi} = 4{,}6\cdot 10^{-3}\beta'\left(\frac{\bar{\nu}}{\nu}\right)^{5/2}\left(\frac{E_x}{E}\right)^2\frac{1}{\cos\varphi}$$

beträgt, wo β' eine Zahl von der Größenordnung 1 ist.

gelösten Elektronen, die eine genügende Normalgeschwindigkeit haben, um die Potentialschwelle C zu überwinden. Bei einer regellosen Orientierung der Geschwindigkeit wird der Bruchteil $\frac{1}{2}\sin\vartheta d\vartheta$ dieser Elektronen den Weg $x/\cos\vartheta$ bis zu der Metalloberfläche $x = 0$ durchlaufen müssen. Die Dichte des Photostroms wird also gleich

$$j = -\frac{e\,p(\nu)}{2h\nu}\bar{D}\int_0^{\pi/2}\sin\vartheta\,d\vartheta\int_0^{\infty}dx\,e^{-\frac{x}{l\cos\vartheta}}\frac{dJ}{dx} = J_0\frac{e\,p(\nu)}{2h\nu}\bar{D}\left(1-\frac{1}{l\eta}\lg(1+l\eta)\right),$$

wo $\bar{D}$ die mittlere Durchlässigkeit der Oberfläche für die in Betracht kommenden Elektronen bezeichnet; und die Ausbeute an Elektronen für ein absorbiertes Lichtquant wird gleich

$$\alpha = \frac{j}{e}:\frac{J_0}{h\nu} = \frac{1}{2}\bar{D}\,p(\nu)\left(1-\frac{1}{l\eta}\lg(1+l\eta)\right)\text{Elektronen/Quant.} \quad (8)$$

Nun ist $\bar{D}$ für reine Metalloberflächen von der Größenordnung 1, weiter $l \sim 10^{-6}$ cm und $\eta \sim 10^5\,\text{cm}^{-1}$; also $l\eta \sim 1/10$; und somit angenähert

$$1-\frac{1}{l\eta}\lg(1+l\eta) \sim \frac{1}{2}l\eta \sim \frac{1}{20}.$$

Da die Ausbeuten erfahrungsgemäß etwa 10^{-4} Elektronen pro Quant betragen, kann also $p(\nu)$ höchstens von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-3} sein. Bei dem Oberflächeneffekt ist dagegen $p(\nu)$ etwa gleich 10^{-1}*. Es gilt also zu erklären, warum die im Metallinnern ausgelösten Elektronen im Mittel eine kleinere Geschwindigkeit haben als diejenigen, die an der Oberfläche ausgelöst werden.

§ 5. Die langwellige Grenze des Volumeneffekts. Die Eigenfunktionen der Elektronen in einem einfachen kubischen Gitter haben, wie Bloch gezeigt hat, die Form

$$\psi_{K_1,K_2,K_3} = e^{i(2\pi\nu_{K_1K_2K_3}t - K_1x - K_2y - K_3z)}\,u_{K_1,K_2,K_3}(x,y,z),$$

wobei u eine periodische Funktion der Koordinaten mit der Periode der Gitterkonstante a ist. Der Einfachheit halber werden wir annehmen, daß die in Wirklichkeit nur für freie Elektronen gültige Relation (1) zwischen ν_{K_1,K_2,K_3} und K_1, K_2, K_3 auch für die schwach gebundenen Elektronen gültig bleibt.

---

* Die Zahlenangaben beziehen sich etwa auf das sichtbare Spektralgebiet bzw. auf das nahe Ultraviolett.

Für die Möglichkeit eines unter Absorption eines Quants $h\nu$ stattfindenden Elektronenübergangs aus den Zustand K_1, K_2, K_3 in einen Zustand k_1, k_2, k_3 ist bekanntlich die Erfüllung des Energiesatzes

$$\nu_{k_1 k_2 k_3} = \nu_{K_1 K_2 K_3} + \nu \tag{9}$$

und der Diffraktionsbedingung*

$$k_i = K_i \pm \frac{2\pi}{a} m_i, \quad i = 1, 2, 3 \tag{9'}$$

notwendig (m_i sind ganze Zahlen). Aus diesen Bedingungen und aus (1) folgt

$$\mu \nu = \sum_{i=1}^{3} \left| \left(K_i \pm \frac{2\pi}{a} m_i \right)^2 - K_i^2 \right|$$

oder, wenn man die Bezeichnungen

$$K_0 = \frac{2\pi}{a}, \quad K_0^2 = \mu \nu_0 \tag{10}$$

einführt,

$$\nu = \nu_0 \sum_{i=1}^{3} m_i^2 \left(1 \pm \frac{2 K_i}{K_0 m_i} \right). \tag{11}$$

Setzt man die Anzahl der Leitungselektronen gleich der Anzahl n der Metallatome in der Volumeneinheit, und beachtet man, daß in einem einfachen kubischen Gitter n gleich a^{-3} ist, so ergibt sich aus (2) und (10)

$$\frac{2\bar{K}}{K_0} = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} < 1. \tag{12}$$

Beim absoluten Nullpunkt ($T = 0^0$, $K_i \leqq \bar{K}$) entsprechen somit die kleinsten Frequenzen, die nach der Formel (11) im Metall überhaupt absorbiert werden können**, dem Falle $m_1 = 1$, $m_2 = m_3 = 0$ (oder auch $m_1 = m_2 = 0$, $m_3 = 1$ usw.):

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{2 K_1}{K_0} \right). \tag{13}$$

Bei verhältnismäßig niedrigen Frequenzen ν (etwa im sichtbaren Gebiet) werden also nur diejenigen Elektronen ein Quant $h\nu$ absorbieren können, deren Wellenzahlkomponente K_1 (oder auch K_2 oder K_3) gleich

$$K_1 = \frac{1}{2} K_0 \left(1 - \frac{\nu}{\nu_0} \right) \tag{14}$$

---

* Vgl. z. B. R. de L. Kronig, l. c., Gleichung (32), (33) und (34).

** Bei kleineren Frequenzen werden die Zusammenstöße der Elektronen für die Lichtabsorption maßgebend; vgl. R. de L. Kronig, l. c.

ist. Andererseits wird das ausgelöste Elektron nur dann aus dem Metall heraustreten können, wenn die Energie der Normalkomponente seiner Geschwindigkeit die Potentialschwelle C übertrifft; d. h. wenn

$$h\frac{1}{\mu}k_1^2 = h\left(\frac{1}{\mu}K_1^2 + \nu\right) \geqq C$$

ist, oder auch, da $C = h\nu_a$ ist,

$$K_1^2 + \mu(\nu - \nu_a) \geqq 0.$$

Führt man in diese Ungleichung die Werte (10) und (14) ein, so erhält man

$$\nu^2 + 2\nu_0\nu + \nu_0^2 - 4\nu_0\nu_a \geqq 0,$$

also

$$\nu \geqq 2\sqrt{\nu_0\nu_a} - \nu_0.$$

Es wird also der lichtelektrische Volumeneffekt erst bei der Überschreitung der „zweiten" Grenzfrequenz ν_g'

$$\nu_g' = 2\sqrt{\nu_0\nu_a} - \nu_0 \tag{15}$$

eintreten, die im allgemeinen viel höher liegt, als die für den Oberflächeneffekt maßgebende Grenzfrequenz ν_g

$$\nu_g = \nu_a - \nu$$

[vgl. Gleichung (7)]. Führt man statt ν_g. $\bar{\nu}$ usw. die entsprechenden Lichtwellenlängen $\lambda = c/\nu$ in $m\mu$ ein, so ist z. B. im Falle von Kalium

$$\bar{\lambda} = 605, \quad \lambda_g = 620$$

(vgl. S. 104), woraus man nach (7), (15) und (12)

$$\lambda_a = 307, \quad \lambda_0 = 147, \quad \lambda_g' = 385$$

berechnet. Für Na erhält man mit $\lambda_g = 680$ und $\bar{\lambda} = 393$ den Wert $\lambda_g' = 400$, für Ag mit $\lambda_g = 300$ und $\bar{\lambda} = 225$ den Wert $\lambda_g' = 188$ usw.

Gleichung (15) ist zwar unter Benutzung der nur bei Vernachlässigung der Bindung der Leitungselektronen gültigen Formel (I) abgeleitet worden, ist also sicher nicht exakt, wird aber in quantitativer Hinsicht den tatsächlichen Verhältnissen wohl entsprechen*.

Zusammenfassend können wir also die Tatsache, daß bei kleineren Frequenzen die Lichtabsorption im Metallinnern keine Elektronenemission hervorruft, dadurch erklären, daß nach der aus dem Energiesatz (9) und aus der Diffraktionsbedingung (9′) folgender Relation (14) die Licht-

* Vgl. den Nachtrag bei der Korrektur.

absorption nur an den langsameren Leitungselektronen (kleine x-Komponenten der Geschwindigkeit) stattfinden kann. Die lichtelektrische Grenzfrequenz liegt deshalb für den Volumeneffekt viel höher als für den Oberflächeneffekt, bei welchem auch die schnellsten Leitungselektronen ausgelöst werden.

Tatsächlich findet man bekanntlich bei den Alkalien und Alkalierden nach einem Minimum einen zweiten Anstieg der lichtelektrischen Ausbeute im fernen Ultraviolett. Dieser Anstieg ist nach unserer Deutung dem Überschreiten der „zweiten Grenzfrequenz" ν_g' zuzuschreiben; seine Lage im Spektrum entspricht näherungsweise unserer Formel (15). In der Fig. 2 ist die vermutliche Zusammensetzung des gesamten Photoeffekts an K aus dem Oberflächen- und aus dem Volumeneffekt durch punktierte Kurven angedeutet.

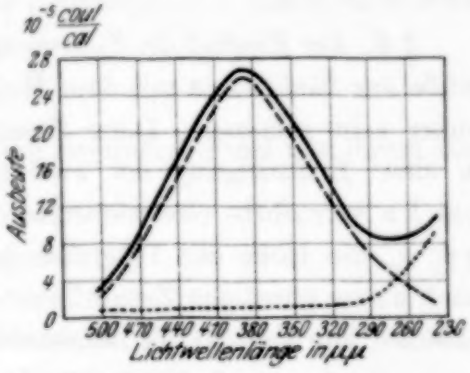


Fig. 2. Zusammensetzung des gesamten Photoeffektes an K aus dem Oberflächeneffekt (gestrichelt) und aus dem Volumeneffekt (punktiert).
Ausgezogene Kurve nach den Messungen von Suhrmann und Theissing, l. c.

Auch Fröhlich hat den zweiten Anstieg dem wachsenden Einfluß tieferliegenden Metallschichten zugeschrieben und in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung der Messungen von Suhrmann und Theissing* an K-Schichten auf Pt-Spiegel hingewiesen. In relativ dicken Schichten (ihre Fig. 1) finden sie nämlich wie auch im Falle des kompakten K (unsere Fig. 2) einen Wiederanstieg (bei etwa 300 mμ). Bei dünneren Schichten (Fig. 2 und 3 bei Suhrmann und Theissing) tritt dagegen dieser Anstieg nicht mehr auf**.

Auch die Unschärfe des zweiten Anstiegs ist wohl verständlich. Erstens muß der Einfluß der Zusammenstöße berücksichtigt werden (vgl. § 6). Zweitens haben wir die Rechnungen unter der Annahme $K_i \leqq \overline{K}$, also für den absoluten Nullpunkt durchgeführt. Das Vorhandensein schnellerer Elektronen wird aber in Wirklichkeit den lichtelektrischen Volumeneffekt schon bei $\nu < \nu_g'$ ermöglichen.

---

* R. Suhrmann u. H. Theissing, ZS. f. Phys. **55**, 701, 1929.

** Bei einer fast einatomaren Schicht ist der Anstieg wieder vorhanden, und eine noch dünnere K-Haut zeigt überhaupt kein selektives Maximum (Fig. 4 und 5 bei Suhrmann und Theissing), was auf den Einfluß des darunter liegenden Platins ($\lambda_g \sim 300$ mμ), sowie auf die Unanwendbarkeit der Vorstellung der Metallschicht auf einatomige Häute zurückzuführen ist.

Eine einfache Rechnung zeigt z. B., daß ein dem Zahlentriplett $m_1 = m_2 = 1$, $m_3 = 0$ entsprechender Absorptionsvorgang zur Elektronenemission Anlaß geben kann, wenn

$$\nu \geqq 2\sqrt{\nu_0 \nu_a} - 2K_2\sqrt{\frac{\nu_0}{\mu}} \tag{16}$$

ist. Bei $K_2 \leqq \overline{K}$ ist diese Grenzfrequenz unwesentlich größer als ν_g'*: bei genügend großem K_2 kann sie dagegen beliebig klein werden**.

Endlich sinkt im allgemeinen der optische Absorptionskoeffizient η in dem in Betracht kommenden Gebiet mit wachsender Frequenz, was die lichtelektrische Ausbeute des Volumeneffekts bei $\nu > \nu_g'$ herabsetzen muß (vgl. § 4).

§ 6. Der Einfluß der Zusammenstöße. Bisher haben wir die Zusammenstöße der Elektronen mit dem Metallgitter (und miteinander) fast gänzlich außer acht gelassen. Diese Zusammenstöße werden sich unter anderem in einer Erniedrigung der zweiten Grenzfrequenz ν_g' äußern, denn die um $h\nu$ vermehrte *Gesamtenergie* eines Leitungselektrons kann schon bei $\nu < \nu_g'$ die Höhe der Potentialschwelle übertreffen, so daß das Elektron nach einem günstigen Zusammenstoß, der ihn in die Richtung der Normale ablenkt, aus dem Metall herauszutreten vermag. Solche Zusammenstöße, sowie die Anwesenheit schneller Leitungselektronen ($K > \overline{K}$), werden bedingen, daß die Volumenemission sich schon bei $\nu \sim \nu_g$ der Oberflächenemission beimischen wird.

Jedenfalls können wir uns aber der von Fröhlich (l. c.) geäußerten Ansicht nicht anschließen, daß erst die Berücksichtigung der Zusammenstöße den lichtelektrischen Volumeneffekt überhaupt erklären kann. Fröhlich schlägt nämlich vor, das Metallstück in Schichten von der Dicke der zweifachen freien Elektronenwellenlänge $2l$ geteilt zu denken und die Elektronenemission jeder von diesen Schichten nach den für dünne Metallschichten gültigen Formeln zu berechnen. Es ist demgegenüber folgendes einzuwenden.

Erstens ist für den Photoeffekt an Metallfolien wie schon im § 2 hervorgehoben war, der exponentielle Abfall der Eigenfunktionen der Elektronen an der Grenze Metall—Vakuum ausschlaggebend, der an den nur gedanklich abgegrenzten Schichten im Metallinnern fehlen wird. Zweitens ist, wie bemerkt, die von Fröhlich vernachlässigte Bindung der Leitungselektronen für die Lichtabsorption sowie für den lichtelektrischen Volumeneffekt

* Bei den zweiwertigen Metallen ist diese Grenze sogar kleiner als ν_g'.
** Vgl. den Nachtrag bei der Korrektur.

maßgebend. Endlich ist der Einfluß der Zusammenstöße auf diesen Absorptionsvorgang bei den in Frage kommenden Frequenzen unwesentlich.

Die letzte Behauptung war schon von Kronig (l. c.) bewiesen worden; wir werden den Beweis in einer vereinfachten Form wiedergeben. Es handelt sich dabei ersichtlich darum, zu zeigen, daß die mittlere Zeitspanne τ zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen eines Elektrons viele Lichtschwingungen umfaßt, mit anderen Worten, daß das Verhältnis

$$\gamma = \frac{\tau}{T} = \tau \nu$$

(T ist die Periode der Lichtschwingung) viel größer als 1 ist. Nun wird nach der Sommerfeldschen Theorie die Leitfähigkeit σ durch die Formel

$$\sigma = \frac{n e^2}{m} \tau$$

bestimmt, die sich von der bekannten Drudeschen Formel nur durch den Faktor 2 unterscheidet. Es ergibt sich

$$\tau = \frac{m \sigma}{n e^2} = 4 \cdot 10^{-9} \frac{\sigma}{n} \text{ sec.} \tag{17}$$

Für gute Leiter ist σ von der Größenordnung $5 \cdot 10^{17}\,\text{sec}^{-1}$, und die Zahl der Leitungselektronen $n \sim 5 \cdot 10^{22}\,\text{cm}^{-3}$ und somit

$$\tau \sim 4 \cdot 10^{-14} \text{ sec.}$$

Kronig hat für τ unter Berücksichtigung der Bindung der Leitungselektronen einen etwa zehnmal größeren Wert erhalten. Es kann also der Einfluß der Zusammenstöße auf den Absorptionsvorgang vernachlässigt werden, wenn etwa $\nu > 10^{14}\,\text{sec}^{-1}$ ist.

§ 7. Zusätzliche Bemerkungen. 1. Der überaus große Einfluß, den die *fremden Oberflächenschichten* auf den Photoeffekt ausüben, kann auf den besprochenen, bei $\nu < \nu_g'$ für die lichtelektrische Elektronenemission maßgebenden Oberflächeneffekt nicht ohne weiteres zurückgeführt werden und bedarf einer speziellen Untersuchung.

Wird nämlich die Höhe der Potentialschwelle $C = h \nu_a$ durch fremde Schichten um $h \triangle \nu_a$ vermindert, so verschiebt sich die von der Differenz $\nu_a - \nu$ abhängige Kurve $S_1(\nu)$[Gleichung (6″)] nach den kleineren Frequenzen unverändert. Beachtet man, daß für die Dichte des Photostroms j das Produkt $\frac{\nu_a}{\nu^4} S_1(\nu)$ maßgebend ist [Gleichung (6)], so erkennt man leicht, daß die in dieser Weise stattfindenden Änderungen von j viel kleiner als die beobachteten sind. Es wird an diesem Ergebnis nichts Wesentliches

geändert, wenn man den Einfluß fremder Schichten nicht auf eine einfache Erniedrigung der Potentialschwelle C, sondern, wie in der Theorie der Glühelektronenemission üblich, auf eine Ausbildung von zwei Potentialstufen zurückzuführen sucht. Vielleicht liegt die Erklärung dieses Einflusses in einer komplizierten Struktur der Oberfläche, etwa in der Ausbildung einer Potentialmulde in der Oberflächenschicht, die, wie Fowler* gezeigt hat, eine selektive Durchlässigkeit der Oberfläche für Elektronen bestimmter Geschwindigkeiten bedingen kann. Das könnte den Austritt eines Teiles der im Innern des Metalls in überwiegender Mehrzahl ausgelösten Elektronen ermöglichen und somit die enorm großen Ausbeuten verständlich machen (vgl. den Nachtrag bei der Korrektur).

2. Theoretisch besteht zwischen dem normalen und dem selektiven Effekt an reinen Oberflächen kein wesentlicher Unterschied, wie schon Wentzel bemerkt hat. Das Auftreten eines Ausbeutemaximums ist auch bei den *Schwermetallen* (Ag, Cu, Pt usw.) zu erwarten, wobei dies Maximum, der Verschiebung der gesamten Ausbeutekurve nach größeren Frequenzen entsprechend, in dem noch unerforschten Ultraviolett liegen muß. Der Wiederanstieg nach dem selektiven Maximum bei den leichten Metallen (Alkalien und Alkalierden) ist, wie in § 5 gezeigt wurde, durch den Volumeneffekt bedingt.

3. Im Grenzfall einer vollständig glatten Metalloberfläche werden die Photoelektronen, wie in § 3 betont, nur durch das senkrecht zu der Einfallsebene polarisierte Licht an der Oberfläche ausgelöst. Die durch das in der Einfallsebene polarisierte Licht ausgelösten Elektronen stammen, soweit sie ihren Ursprung nicht der molekularen Rauhigkeit der Oberfläche verdanken, aus dem Innern des Metalls (Volumeneffekt). Demnach ist zu erwarten, daß im Falle des in der Einfallsebene polarisierten Lichtes die Geschwindigkeitsverteilung der Photoelektronen mehr verwischt sein wird (Zusammenstöße!), als bei der senkrechten Polarisation. Diesbezügliche Experimente scheinen uns sehr erwünscht zu sein.

Moskau, Staatliches Elektrotechnisches Forschungsinstitut, Abteilung für Physik und Physikalisches Institut der Staatsuniversität, Abteilung für theoretische Physik.

Nachträge bei der Korrektur (19. Februar 1931). 1. Die im Text gegebene Abschätzung der zweiten lichtelektrischen Grenze ν'_g (Gl. 15) muß, wie schon hervorgehoben war, nur als eine erste grobe Annäherung

* R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 123, 1930.

angesehen werden. Insbesondere muß die Tatsache berücksichtigt werden, daß bei der Absorption eines Lichtquantes das absorbierende Elektron aus der einen von den sogenannten „Zonen", in die der Phasenraum der Leitungselektronen eingeteilt werden kann*, in eine andere Zone übergehen muß, wobei der größte Teil der absorbierten Energie auf die Überwindung des Energiesprunges an der Grenzfläche dieser Zonen aufgewandt wird.

Einer von uns (Schubin) hofft, diese Frage im Zusammenhang mit einigen Problemen der Metalloptik (Transmissionsband von Ag usw.) in kurzer Zeit a. a. O. besprechen zu können.

2. (Zur S. 112). Auf Grund der Formel (15) läßt sich abschätzen, daß z. B. im Falle von K eine Erniederung der Potentialschwelle um 17% schon genügt, um die Grenze des Volumeneffektes von $\lambda_g' = 385$ bis 550 mμ zu verschieben; dabei rückt λ_g von 620 bis zu 935. Diese Zahlenwerte scheinen mit den Angaben von Suhrmann und Theissing über die Wirkung einer Glimmentladung auf das Emissionsvermögen von K durchaus verträglich zu sein.

Der Einfluß der Polarisation des Lichtes auf die Ausbeute bleibt aber bei der Fowlerschen Deutung der Wirkung fremder Schichten noch unerklärt.

3. Der Oberflächeneffekt ist in erster Näherung temperaturunabhängig; der relativ kleine Volumeneffekt *bei* $\nu < \nu_g'$ muß dagegen äußerst temperaturabhängig sein, soweit er durch die Anwesenheit schneller Elektronen ($K > \overline{K}$) im Metall bedingt wird (vgl. S. 110). Bei der Beleuchtung mit natürlichem Licht kann dieser Volumeneffekt gegenüber dem des Oberflächeneffektes vernachlässigt werden, nicht aber im Falle $E_x = 0$. Es muß somit in diesem Falle die an sich kleine Ausbeute mit der Temperatur wesentlich anwachsen. Diesbezügliche Rechnungen, sowie die zusammenhängende Frage nach der Schärfe der lichtelektrischen Grenze ν_g, sind in Angriff genommen.

Nachträglich erhielten wir Kenntnis, daß Ives und Johnsrud** bei der Abkühlung der Na-K-Legierung von der Destillationstemperatur bis zur Zimmertemperatur bei $E \parallel$ der Einfallsebene keine Änderung der Ausbeute beobachtet haben, wogegen bei $E \perp$ der Einfallsebene die Ausbeute sich etwa um das Achtfache verminderte. Diese Tatsache scheint uns eine wichtige Stütze unserer Gesamtauffassung des Photoeffektes zu sein.

* Vgl. R. Peierls, Ann. d. Phys. **4**, 121, 1930; L. Brillouin, Journ. de phys. **1**, 377, 1930.

** H. E. Ives u. A. L. Johnsrud. Astrophys. Journ. **60**, 231, 1924 (Fig. 4).

Die Bandenspektren von Zinnoxyd.

Teil I.

Die Schwingungsanalyse der Blau-Violett-Banden.

Von **P. C. Mahanti** in Calcutta.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. November 1930.)

Die Wellenlängen der Köpfe der Zinnoxydbanden zwischen λ 3200 und λ 4600 wurden im Spektrogramm zweiter Ordnung eines 6-ft-(2 m)-Rowland-Konkavgitters neu gemessen. Praktisch alle Banden wurden in drei Systeme eingeordnet, deren Schwingungskonstanten folgende Werte in Zentimetern aufweisen:

	ν_e	ω_e'	$\omega_e' x_e'$	ω_e''	$\omega_e'' x_e''$
System A .	29 630,5	586,0	6,0	824,0	4,0
„ B .	25 418,6	637,0	8,0	824,0	4,0
„ C .	24 370,4	582,0	4,0	813,5	5,5

Es wird geschlossen, daß der tiefere Zustand des C-Systems der Grundzustand des Moleküls ist. Für die aus diesem Zustand berechnete Dissoziationswärme findet man in guter Übereinstimmung mit den thermochemischen Werten $3{,}66 \pm 0{,}1$ Volt.

Einleitung. Der Zinnlichtbogen ergibt in Luft ein ziemlich helles Bandenspektrum, das von λ 3200 bis λ 6000 reicht und aus einer großen Anzahl nach Rot hin abschattierter Bandenköpfe besteht. Eder und Valenta* haben diese Banden beim Einführen von $SnCl_4$ und SnS_2 in die Flamme eines Leuchtgasgebläses (oxyd-coal gas flame) bis zu λ 4768 photographiert. Ihre Messungen sind jedoch nur bis zu vier Dezimalen in Ångströmeinheiten angegeben.

Bis jetzt sind weder empirische noch theoretische Beziehungen zwischen den verschiedenen Bandenköpfen bekannt. Gegenstand der vorliegenden Reihe von Untersuchungen ist die Ausführung einer Schwingungsanalyse und das Studium der allgemeinen Molekülstruktur, soweit sich dieselbe irgend ermitteln läßt. Dazu waren genauere Werte als die bis dahin vorliegenden notwendig.

Diese Arbeit bringt deshalb neue Messungen der Bandenköpfe im Gebiet zwischen λ 3200 bis λ 4600 und ihre Schwingungsanalyse.

---

* J. M. Eder u. E. Valenta, Atlas Typischer Spektren, S. 17, 1928, Wien.

Die Messungen an jenseits von λ 4600 liegenden Bandenköpfen, ihre Schwingungsanalyse und ihre Beziehungen zu dem vorliegenden Bandensystem werden gesondert behandelt werden.

Die Frage des emittierenden Moleküls. Die Annahme von Eder und Valenta, daß diese Banden vom Zinnoxydmolekül emittiert werden, scheint berechtigt zu sein. Abgesehen davon, daß, wenn Metallsalze in der Flamme des Leuchtgasgebläses verbrannt werden, sich gewöhnlich nur ihre Oxyde bilden, zeigt die Struktur jeder einzelnen Bande, daß das strahlende Molekül unmöglich das symmetrische des Zinndampfes (Sn_2) sein kann. Soweit man nach den vergrößerten Spektrogrammen urteilen kann, zeigen die Rotationslinien keine abwechselnden Intensitäten. Andererseits ist auch die Wahrscheinlichkeit, daß ein Zinnhydridmolekül diese Banden emittiert, gering. Gemäß einer allgemeinen Regel von Birge* und Mecke** werden nach Rot hin abschattierte Bandenspektren von solchen Molekülen emittiert, deren unterer Zustand stabiler ist als der obere, und deren Absorptionsspektren man deshalb leicht erhalten kann. Diese Ansicht wird durch die Tatsache, daß alle Absorptionsbandenspektren solcher Moleküle wie CuH, AlH und OH nach Rot abschattiert sind, sehr gestützt. Die untersuchten Banden sind ebenfalls nach Rot abschattiert, so daß man erwarten könnte, sie im Absorptionsspektrum des Zinnhydridmoleküls zu finden, falls das letztere sie emittiert. Tatsächlich aber ist es Hulthèn und Zumstein*** nicht gelungen, sie in Absorption zu entdecken. Man kann es deshalb als sicher betrachten, daß das zweiatomige Molekül SnH nicht der Strahler ist.

Überdies scheinen die Banden Singulettcharakter zu haben. Das bedeutet, daß der Strahler eine gerade Anzahl von Elektronen besitzt. Nur das neutrale zweiatomige Zinnoxydmolekül (SnO) erfüllt diese Bedingung. Dementsprechend kann man die Banden dem Oxydmolekül zuordnen.

Ausführung der Versuche. Da Zinn bei einer ziemlich tiefen Temperatur (232° C) schmilzt, erwies es sich als recht schwierig, seinen Lichtbogen während einer größeren Zeitspanne, wenn längere Aufnahmen notwendig waren, aufrechtzuerhalten. Deshalb wurden Versuche mit Legierungen von Zinn und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen gemacht. Diejenige, welche sich als geeignet erwiesen hatte, unter einem Strom von 4 Amp. bei 220 Volt mit einem passenden Vorschaltwiderstand zu arbeiten, enthielt

* R. T. Birge, Phys. Rev. **25**, 240, 1925.
** R. Mecke, ZS. f. Phys. **32**, 833, 1926.
*** E. Hulthèn u. R. V. Zumstein, Phys. Rev. **28**, 13, 1926.

Zinn und Kupfer im Verhältnis eins zu sechs. Es zeigte sich jedoch, daß einigen der schwächeren Bandenköpfe starke Bogenlinien des Kupfers überlagert waren und dadurch eine genaue Messung unsicher machten. Schließlich wurden Kohleelektroden benutzt. Die untere Kohle (+) hatte eine Bohrung von 5 cm Tiefe und 5 mm Weite; die obere (—) war ein massiver Stab. Die Elektroden waren vor dem Gebrauch eisenfrei gemacht worden. Reines (elektrolytisch dargestelltes) Zinnmetall wurde in das Loch eingeführt und dieses dann durch Erhitzen aufgefüllt. War der Lichtbogen in Betrieb, so schlug sich ein Oxydhäutchen auf dem Rand des Loches nieder. Das hatte den Vorteil, daß der Einfluß der Bogenlinien der Kohle und der violetten Cyanbanden auf ein Minimum beschränkt wurde. Wenn aber aus irgendeinem Anlaß der Lichtbogen erlosch, oxydierte die Oberfläche des geschmolzenen Metalls sofort. Dann war es notwendig, sie durch Abschaben des Oxydbelags frisch herzustellen oder neues Metall einzuführen, um den Lichtbogen wieder in Betrieb zu setzen. Er ließ sich bei passender Einstellung des Stromes und des Elektrodenabstandes länger als eine Viertelstunde gut aufrechterhalten.

Die Elektroden waren einander im rechten Winkel gegenübergestellt. So konnte das Licht sehr bequem auf den Spalt des zur Untersuchung benutzten Prismen- bzw. Gitterspektrographen fokussiert werden.

Die Spektrogramme (Fig. 1 und 2) wurden mit einem Hilger E. 1-Quarzspektrographen in Littrowaufstellung aufgenommen, der eine Dispersion von etwa 18 Å/mm bei 4600 Å bis 5,8 Å/mm bei 3200 Å hatte und in der zweiten Ordnung eines 2 m-Rowland-Konkavgitters, das in Paschenaufstellung gebracht war und eine Dispersion von etwa 8,7 Å/mm in erster Ordnung hatte. Die Dispersion in den Spektren zweiter Ordnung änderte sich etwas innerhalb des photographierten Gebietes.

Tabelle 1.

Gitterkonstante Å/mm	Wellenlänge Å
4,56	3184—3513
4,59	3513—3876
4,67	3876—4294
4,71	4294—4654

Die Banden konnten durch die Dispersion des Gitterspektrographen nicht völlig aufgelöst werden, doch erscheinen die Köpfe isoliert und recht scharf. Um die intensiven Banden auf die Platte zu bekommen, genügte

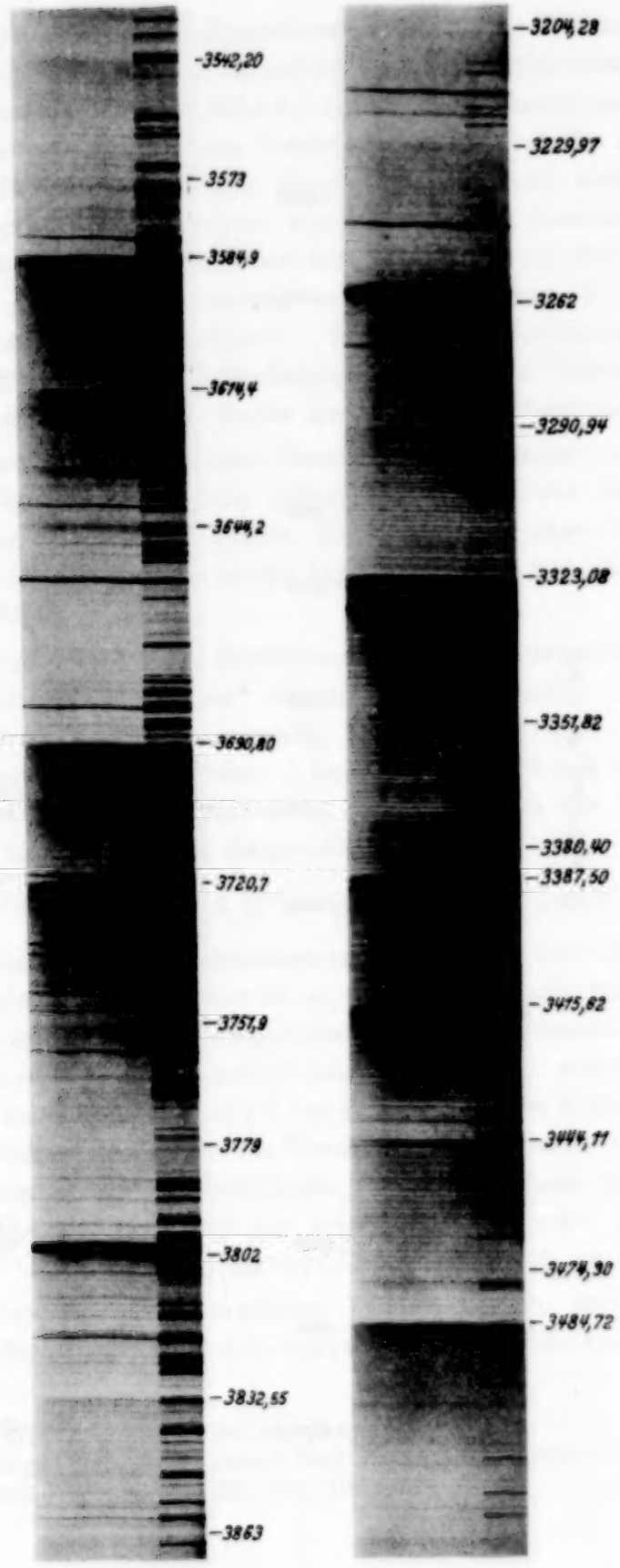


Fig. 1. *A*-Banden.

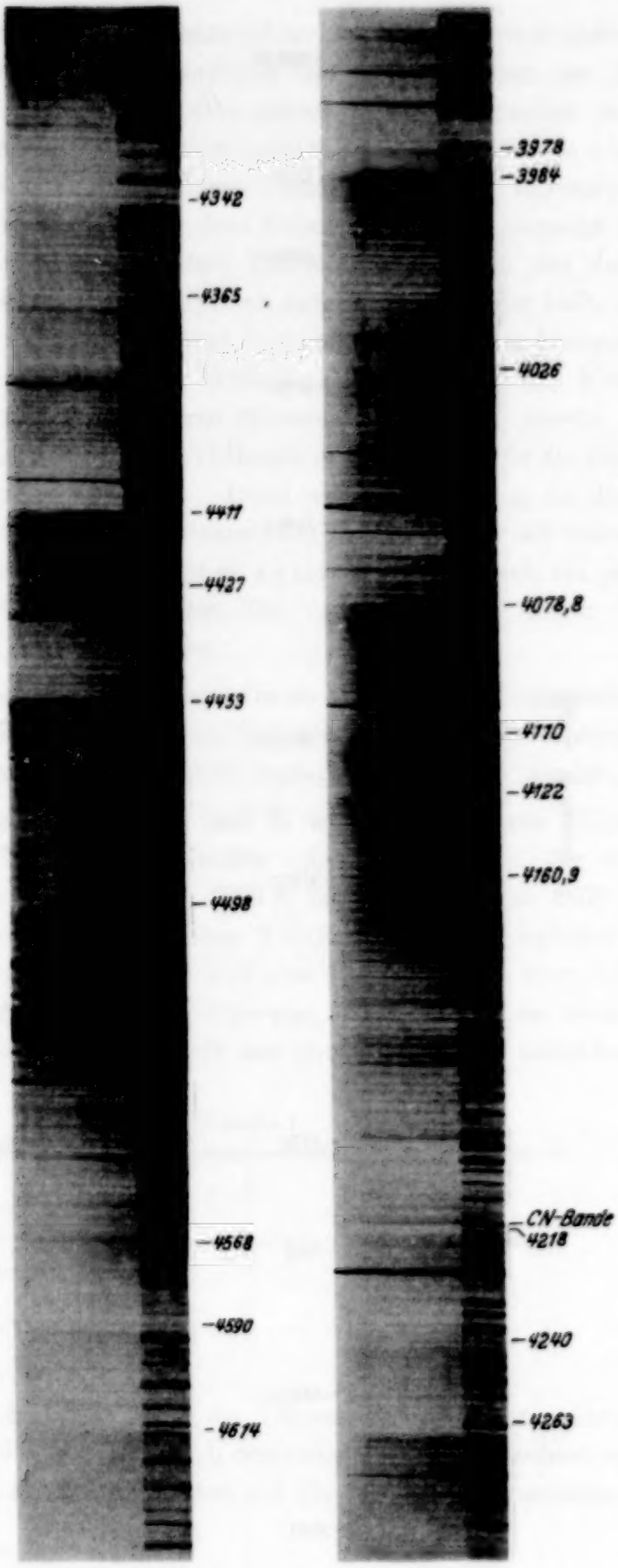


Fig. 2. *B*- und *C*-Banden.

beim E. 1-Spektrographen eine Expositionszeit von einer halben Stunde, während beim Gitter gewöhnlich Expositionszeiten von über einer Stunde nötig waren. Benutzt wurden „Illford Rapid Process Panchromatic" und „Auto-filter"-Platten. Ein Eisen-Vergleichsspektrum wurde auf einer Seite der Banden unter Benutzung eines Eisenlichtbogens nach Pfund mitphotographiert. Die Messungen wurden an fünf voneinander unabhängigen Platten, die sowohl mit dem Gitter- als auch mit dem Prismenspektrographen aufgenommen worden waren, auf einem Hilgerschen Kreuzschlittenkomparator ausgeführt. Kaysers „Schwingungszahlen" dienten zur Umrechnung der Wellenlängenmessungen auf Vakuumwellenzahlen. Bei der Ausrechnung wurde eine Brunsviga-Maschine benutzt.

Schwingungsanalyse. Die neuen Daten der Wellenlängen der Bandenköpfe wurden hauptsächlich dazu gebraucht, um v-Werte angeben zu können. Wo es nötig schien, wurden dieselben durch ältere Werte von Eder und Valenta ergänzt, die in den Tabellen 2, 3 und 4 in Klammern [] angegeben werden.

Im allgemeinen wurden die Bezeichnungen in dieser Arbeit so gewählt, wie sie kürzlich von Mulliken* eingeführt worden sind. Die wahre Schwingungsquantenzahl ist ganzzahlig, z. B. $v = 0, 1, 2, \ldots$, während die effektive Schwingungsquantenzahl halbzahlig, $u = v + \frac{1}{2}$ ist. Somit werden die Wellenzahlen der Nullstellen (oder praktisch der Köpfe) der Banden durch folgende Formel dargestellt:

$$\nu = \nu_e + \{\omega'_e (v' + \tfrac{1}{2}) - \omega'_e x'_e (v' + \tfrac{1}{2})^2\} - \{\omega''_e (v'' + \tfrac{1}{2}) - \omega''_e x''_e (v'' + \tfrac{1}{2})^2\}, \quad (1)$$

wo ν_e der Änderung der Elektronenenergie entspricht und als die Nullstelle eines Bandensystems definiert ist. ω_e ist die mechanische Schwingungsfrequenz für verschwindende Amplituden. Indizes e beziehen sich auf den schwingungslosen, aber unmöglichen Zustand, für welchen $u = 0$, d. h. $v = -\frac{1}{2}$ ist. Striche (′) und (″) beziehen sich auf die Werte im oberen bzw. unteren Elektronenzustand. Die Werte der Konstanten in Gleichung (1) wurden, wie von Birge** vorgeschlagen, nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet und mit der graphischen Methode, die kürzlich von Brice*** bei der Analyse der AgCl-Banden benutzt wurde, geprüft.

Die in dieser Arbeit behandelten Banden wurden drei Systemen, *A*, *B* und *C*, eingeordnet. Das *A*-System enthält eine große Anzahl Banden

---

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **36**, 611, 1930.
** R. T. Birge, Nat. Res. Council Bull. **57**, 11, 123, 1926.
*** B. A. Brice, Phys. Rev. **35**, 960, 1930.

Tabelle 2. Die A-Banden.

v'	v''	λ (I. Å)	ν (cm^{-1})	beob.—ber. (cm^{-1})	Werte von Eder und Valenta in λ (R. S.)	Bemerkungen
3	0	3204,56	31 196,54	— 0,35	3208	
2	0	3262,02	30 647,05	0,16	3262	
3	1	3290,84	30 378,66	— 1,91	—	
1	0	3323,08	30 083,94	— 0,95	3326	
2	1	3351,02	29 833,12	2,55	—	schwach
3	2	3380,40	29 573,84	1,85	—	„
0	0	3387,60	29 510,98	0,09	3390	
1	1	3415,62	29 268,90	0,33	3420	
2	2	3444,69	29 021,89	— 0,10	3445	
3	3	3474,30	28 774,57	3,42	—	
0	1	3483,86	28 695,61	1,04	3487	
1	2	3512,40	28 462,45	2,46	—	sehr schwach
2	3	3542,53	28 220,38	— 0,77	3542	
3	4	3573,00	27 979,73	1,68	—	sehr schwach
0	2	3584,90	27 886,85	0,86	3588	
1	3	3614,44	27 658,94	— 0,21	3615	
2	4	3644,66	27 429,61	1,56	—	
3	5	3676,31	27 193,47	0,78	—	
0	3	3690,77	27 086,94	1,79	3694	
1	4	3720,70	26 869,05	3,00	3722	
2	5	3751,86	26 645,90	3,21	3753	
0	4	3802,11	26 293,75	1,70	3801	
1	5	3832,56	26 084,85	4,16	3834	
2	6		[25 873]		3864	CN-Banden überlagert
3	7	3898,37	25 644,51	— 0,68	3900	
0	5	3919,15	25 508,54	1,85	—	
1	6	3950,84	25 303,94	0,87	3953	
2	7	3983,84	25 094,33	— 0,86	3985	
3	8	4018,85	24 875,73	— 7,32	—	sehr schwach
1	7		[24 532,98]		4075	
2	8	4106,46	24 345,03	— 12,00	—	sehr schwach
3	9	4143,16	24 129,38	0,73	—	schwach
0	7	4172,34	23 960,64	1,45	4173	(2, 3) des B-Systems überlagert
1	8		[23 768,88]		4206	
2	9	4239,70	23 579,95	1,30	4240	
3	10	4275,82	23 380,67	— 1,32	—	sehr schwach
0	8	4310,13	23 194,65	— 2,40	4310	
1	9	4342,84	23 019,96	3,31	—	schwach; (2, 3) des C-Systems
2	10	4378,71	22 831,38	— 0,61	—	sehr schwach
1	10	4488,08	22 275,01	5,02	—	„ „

und ist in Tabelle 2 angegeben. Die Werte der Bandenköpfe des B- und C-Systens und ihre Schwingungsquantenzahlen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. λ ist die Wellenlänge in Luft in internationalen Ångströmeinheiten und ν ist die Vakuumwellenzahl. $0 - C$ ist der Unter-

Tabelle 3. Die B-Banden.

v'	v''	λ (I. Å)	ν (cm^{-1})	beob.–ber. (cm^{-1})	Werte von Eder und Valenta in λ (R. S.)	Bemerkungen
1	0	3853,91	25 940,35	— 4,75	—	sehr schwach
2	1	3884,22	25 737,93	3,83	—	„ „
0	0	3947,75	25 323,74	— 0,36	3949	
1	1	3978,09	25 130,61	1,51	3980	
2	2	4011,71	24 920,00	— 6,10	—	sehr schwach
0	1	4079,21	24 507,66	— 0,44	4080	
1	2	4110,90	24 318,73	— 2,37	4112	schwach; (3, 9) des
2	3	4143,16	24 129,38	3,28	—	A-Systems über-
0	2	4218,12	23 700,59	0,49	4219	lagert
0	3	4365,65	22 899,68	— 0,42	4367	
0	4	—	[22 093,27]	—	4525	

Tabelle 4. Die C-Banden.

v'	v''	λ (I. Å)	ν (cm^{-1})	beob.–ber. (cm^{-1})	Werte von Eder und Valenta in λ (R. S.)	Bemerkungen
2	0	3936,60	25 395,46	0,41	—	schwach
1	0	4026,39	24 829,16	0,11	4027	
0	0	4121,69	24 255,07	0,02	4122	
1	1	4160,86	24 026,75	0,00	—	
0	1	4262,76	23 452,40	— 0,35	4262	
1	2	4302,53	23 235,62	— 0,03	4302	
2	3	4342,84	23 019,96	— 1,79	—	(1, 9) des A-Systems
0	2	4411,62	22 661,07	— 0,58	4412	
1	3	4452,36	22 453,72	— 2,03	4452	
0	3	4568,82	21 881,37	— 0,38	4570	

schied zwischen der beobachteten und der aus folgenden empirischen Formeln berechneten Wellenzahl:

Für Bandenköpfe im A-System

$$\nu = 29\,630{,}5 + \{586{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 6{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\} - \{824{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\}. \quad (2)$$

Für Bandenköpfe im B-System

$$\nu = 25\,418{,}6 + \{637{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 8{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\} - \{824{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\}. \quad (3)$$

Für Bandenköpfe im C-System

$$\nu = 24\,370{,}4 + \{582{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 4{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\} - \{813{,}5\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 5{,}5\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\}. \quad (4)$$

Die Werte der Konstanten in den obigen Gleichungen sind nur Annäherungen.

Im B-System erscheinen nur diejenigen Banden kräftig, die dem oberen Schwingungszustand $v' = 0$ zugeordnet sind, während die anderen verhältnismäßig schwach sind. Dagegen enthält das C-System eine Anzahl intensiver Banden nur für die obere Schwingungsquantenzahl $v = 0$ und 1.

Aus den Gleichungen (2), (3) und (4) geht hervor, daß das A- und B-System ein gemeinsames unteres Niveau haben, und daß die oberen Niveaus 3,66 bzw. 3,14 Volt darüber liegen. Das C-System dagegen hat ein anderes unteres Niveau, welches wahrscheinlich der Grundzustand des Moleküls ist.

Die Dissoziationswärmen. Birge und Sponer* zeigten, daß für niedrige Werte von u, wobei $u = v + \frac{1}{2}$ ist, die $\omega_u : u$-Kurve oft linear verläuft. Die Extrapolation des linearen Teiles nach $u = u_0$ für $\omega_u = 0$ führt zu einer ziemlich zuverlässigen Bestimmung der Dissoziationswärme. Dies gibt

$$u_0 = \frac{\omega_e}{2\omega_e x_e}, \tag{5}$$

$$D_0 = \int_{1/2}^{u_0} \omega_u \cdot du = \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega_0^2}{2\omega_e x_e}. \tag{6}$$

Indizes 0 beziehen sich auf den niedrigsten möglichen Schwingungszustand, für welchen $u = \frac{1}{2}$, $v = 0$ ist, so daß D_0 die wahre Dissoziationswärme für diesen Zustand ergibt.

Wenn wir D_0'' vom gemeinsamen unteren Niveau des A- und B-Systems ausgehend berechnen, erhalten wir:

$$D_0'' = \frac{(820)^2}{2 \cdot 8 \cdot 8106} = 5{,}18 \text{ Volt} \tag{7}$$

und vom unteren Niveau des C-Systems ausgehend

$$D_0'' = \frac{(808)^2}{2 \cdot 11 \cdot 8106} = 3{,}66 \text{ Volt}. \tag{8}$$

Die aus den Gleichungen (7) und (8) sich ergebenden Werte für D_0' sind auf $\pm$ 0,10 Volt genau.

Aus den thermochemischen Werten kann man berechnen, daß die obere Grenze des Wertes für die Dissoziationswärme des SnO-Moleküls bei 3,82 Volt liegt. Die Übereinstimmung zwischen diesem Werte und dem aus dem unteren Niveau des C-Systems berechneten läßt vermuten, daß dieses Niveau der Grundzustand des Moleküls ist.

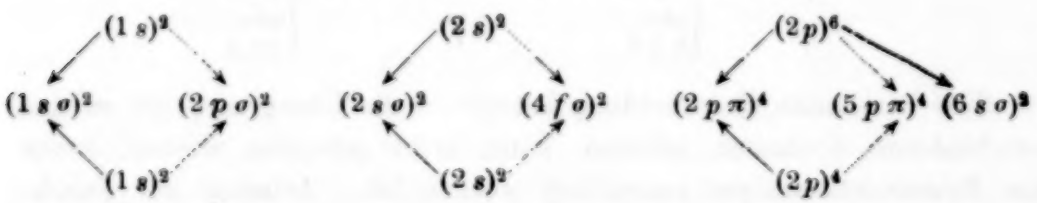
* R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

Einzelheiten des Molekülaufbaues. Nach Hund* hat ein aus einem Molekül herausgegriffenes Elektron (τ) vier Quantenzahlen, und zwar n_τ, L, λ_τ und Σ_τ. Bei der Beschreibung des Molekülaufbaues sind die kleinen Buchstaben s, p, d, f usw. für die *Einzel*elektronen zur Bezeichnung der $l = 0, 1, 2, 3$ entsprechenden Zustände belegt. Entsprechend gebraucht man σ, π, δ, φ zur Bezeichnung der Werte λ 0, 1, 2, 3 usw. Große Buchstaben, S, P, D, F usw. beziehen sich auf das *Gesamt*molekül und bezeichnen entsprechend $L = 0, 1, 2, 3$ usw. Entsprechend gehören Σ, Π, Δ, Φ zu $\Lambda = 0, 1, 2, 3$ usw. Demzufolge ergibt sich für das SnO-Molekül im Grundzustand die Konfiguration wie folgt:

K_1					
$(1\,s\,\sigma)^2$					
	L_1	L_2			
	$(2\,s\,\sigma)^2$	$(2\,p\,\sigma)^2$			
		$(2\,p\,\pi)^4$			
		M_1	M_2	M_3	
		$(3\,s\,\sigma)^2$	$(3\,p\,\sigma)^2$	$(3\,d\,\sigma)^2$	
			$(3\,p\,\pi)^4$	$(3\,d\,\pi)^4$	
				$(3\,d\,\delta)^4$	
			N_1	N_2	N_3	N_4
			$(4\,s\,\sigma)^2$	$(4\,p\,\sigma)^2$	$(4\,d\,\sigma)^2$	$(4\,f\,\sigma)^2$
				$(4\,p\,\pi)^4$	$(4\,d\,\pi)^4$	
					$(4\,d\,\delta)^4$	
				O_1	O_2	O_3	O_4
				$(5\,s\,\sigma)^2$	$(5\,p\,\sigma)^2$		
					$(5\,p\,\pi)^4$		
					$(5\,p\,\delta)^4$		
					P_1	P_2	P_3
					$(6\,s\,\sigma)^2$		
						Q_1	Q_2

Da im Zinnmonoxydmolekül im Grundzustand $\Lambda = 0$ und $S = 0$ ist, bekommen wir $^1\Sigma$ für denselben.

Bei der Bildung des Zinnoxydmoleküls aus den Komponenten kann man folgende Übergänge (promotions) als wahrscheinlich annehmen:



* F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926 und spätere Arbeiten.

Diese Konfiguration enthält zweifellos eine große Bildungs-(promotion)-Energie. Nach Angaben von Mulliken* ist der stabilste Zustand eines Moleküls der mit einem Minimum von Bildungsnergie. Chemische Evidenz zeigt in Übereinstimmung hiermit, daß das zweiatomige Molekül SnO sehr instabil ist. Dies kann vielleicht die bei der Analyse beobachteten kurzen Folgen erklären. Aus dem Konfigurationsdiagramm kann man leicht ersehen, daß normalerweise folgender Übergang zu erwarten ist:

$$P_2 \longrightarrow P_1.$$

Dann sind dem ersten Anregungszustand entsprechend, wenn wir also nur ein Elektron in der P_2-Schale haben, folgende Molekülzustände möglich:

Äußere Elektronen	Molekularzustände
$(A\,\sigma)\ (B\,\sigma)$	$^3\Sigma,\ ^1\Sigma$
$(A\,\sigma)\ (B\,\pi)$	$^3\Pi,\ ^1\Pi$

Soweit die Theorie im Augenblick entwickelt ist, sagt sie von diesen möglichen Molekularzuständen aus, daß im allgemeinen derjenige mit geringster Multiplizität die geringste Energie hat. Demnach kann man die Terme $^1\Sigma$ und $^1\Pi$ als die im angeregten Zustand des Moleküls wahrscheinlichen ansprechen. Entsprechend:

$$6\,p\,\sigma \longrightarrow 6\,s\,\sigma \quad \text{entspricht} \quad B\,^1\Sigma \longrightarrow A\,^1\Sigma$$

und

$$6\,p\,\pi \longrightarrow 6\,s\,\sigma \quad \text{„} \quad B\,^1\Pi \longrightarrow A\,^1\Sigma.$$

Abgesehen von den obigen Übergängen kann man als nächsten $P_2 \rightarrow O_3$ erwarten. Das wiederum würde die folgenden Möglichkeiten eröffnen:

$$6\,p\,\sigma \longrightarrow \begin{cases} 5\,d\,\sigma \\ \text{oder} \\ 5\,d\,\pi \\ \text{oder} \\ 5\,d\,\delta \end{cases} \quad \text{entspricht } B\,^1\Sigma \longrightarrow \begin{cases} C\,^1\Sigma \\ \text{oder} \\ C\,^1\Pi \\ \text{oder} \\ C\,^1\Delta \end{cases}$$

und

$$6\,p\,\pi \longrightarrow \begin{cases} 5\,d\,\sigma \\ \text{oder} \\ 5\,d\,\pi \\ \text{oder} \\ 5\,d\,\delta \end{cases} \quad \text{entspricht } B\,^1\Pi \longrightarrow \begin{cases} C\,^1\Sigma \\ \text{oder} \\ C\,^1\Pi \\ \text{oder} \\ C\,^1\Delta \end{cases}$$

Eine bestimmte Entscheidung betreffend die Übergänge, die zu den verschiedenen Systemen gehören, kann nicht getroffen werden, bevor eine Feinstrukturanalyse ausgeführt worden ist. Arbeiten zur Durch-

* R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928.

führung der letzteren sind gegenwärtig im Gange. Doch scheint es nach dem Aussehen der Aufnahmen und der Vergrößerungen der Banden, als ob sie Singulettstruktur hätten.

Größten Dank schuldet der Autor Sir C. V. Raman für die Erlaubnis, den Hilger-Kreuzschlittenkomparator benutzen zu dürfen. Herzlichen Dank hat er auch den Leitern des St. Xaviers College zu sagen für die Überlassung des Konkavgitters, welches er im Laboratorium in Paschenaufstellung benutzt hat. Endlich stattet er Herrn Prof. Dr. P. N. Ghosh seinen besten Dank dafür ab, daß er ihm bei der Arbeit alle Erleichterungen gewährt und lebhaftes Interesse an ihrem Fortgang genommen hat.

Calcutta, University College of Sience, Applied Physics Laboratory, 92, Upper Circular Rd., 13. November 1930.

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Sassari.)

Über das Absorptionsspektrum der wässerigen Lösungen der gefärbten Ionen Cu, Cr, Co.

Von **Marya Kahanowicz** und **P. Orecchioni** in Sassari.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1931.)

Es werden die Kurven des Extinktionskoeffizienten für die Elektrolyte Ni. Cu, Cr, Co im ganzen sichtbaren Spektrum für wachsende Verdünnungen gezeichnet. Die Erörterung der Photometerkurven führt zur Bestätigung dreier gut begrenzter Phasen in der Absorption, welche als Molekülphase, Phase freier Ionen und Phase komplexer Ionen erklärt werden. Hiermit dürfte eine neue Prüfung für die klassische Theorie der fortschreitenden Dissoziation gewonnen sein.

Die beiden Theorien der Elektrolyte geben jede eine verschiedene Anschauung über das Absorptionsspektrum der gefärbten Ionen.

Nach der klassischen Theorie von Arrhenius soll man zwischen Molekül- und Ionenspektrum unterscheiden; mit der stufenweise fortschreitenden Dissoziation muß eine Änderung in der Natur des Spektrums eintreten, welche den Übergang von der Molekülphase in die Ionenphase kennzeichnet; solche Änderungen können auch durch Bildung komplexer Ionen hervorgerufen werden.

Nach der modernen Theorie von Bjerrum, welche eine vollständige Dissoziation annimmt, soll man nur die Ionenphase beachten, in welcher die Aktivität des Ions eine Funktion der Konzentration ist. Die verschiedenen Umstände, welche die Dissoziation begleiten, können nach dieser Ansicht Änderungen in der Intensität, aber nicht in der Natur des Spektrums verursachen.

Im Sinne der klassischen Theorie mögen die mehrfachen, von Ostwald gewonnenen Resultate gedeutet werden. Salze, die dasselbe gefärbte Ion enthalten, zeigen verschiedene Spektren, weil die Oszillationen des am Molekül gebundenen Ions vom Molekülrest beeinflußt werden; nur in den sehr verdünnten Lösungen geben die dissoziierten Ionen dasselbe Spektrum.

Die Theorie von Bjerrum hat keine völlige Bestätigung in den Absorptionsspektren gefunden. Die Versuche von Magnanini und Vaillant haben nicht zu einer einheitlichen Anschauung geführt, sie können auch im ganzen nicht den Einfluß der Dissoziation auf das Absorptionsspektrum

entscheiden. Auch die neuerlichen Ergebnisse von Vaillant* am Kobalt ($CoCl_2$), welche vom Standpunkt der Bjerrumschen Theorie erklärt sind, können nicht als beweisend angesehen werden, weil sie sich nur auf sehr wenige Frequenzen (6000 bis 5000 Å) und ganz begrenzte Verdünnungen erstrecken, während aus meinen Versuchen folgt, daß nur charakteristische Frequenzen und charakteristische Verdünnungen zweckdienliche Resultate liefern.

Die von uns** neuerdings untersuchten wässerigen Lösungen von $NiSO_4$, die für eine große Reihe von Verdünnungen (von 40 bis 1%) im ganzen sichtbaren Spektrum photometriert sind, lassen im Absorptionsspektrum drei Phasen verschiedener Natur unterscheiden, deren Gesetzmäßigkeit auf die Phasen des Moleküls, des Ions Ni^{++} und eines Komplexes $Ni_2(OH)_2SO_4$ zurückgeführt wird. Das Verhalten dieses Elektrolyts dürfte also wieder die Ostwaldsche Theorie der gefärbten Ionen stützen.

Um zu einer einheitlichen Deutung zu gelangen, haben wir eine systematische Untersuchung der Absorptionsspektren der gefärbten Ionen Cu, Co, Cr ausgeführt. Die Elektrolyte wurden alle in Form von Sulfaten in einer langen Reihe von Verdünnungen wässeriger Lösungen untersucht.

Als Meßinstrument diente das Spektralphotometer von König und Martens mit Horinzontalspalten und kleinem Illuminationsapparat***. Die Lösungen und das Vergleichswasser wurden in denselben planparallelen Gefäßen von 3,5 cm Dicke beobachtet. Zur Beleuchtung diente eine elektrische Lampe mit Fadenspirale, die sich als zweckmäßig erwies und die Ablesungen bis ins Violett zu verfolgen ermöglichte. Wir benutzten Salze von der Firma Kahlbaum in frisch bereiteten Lösungen von den Konzentrationen n und 0,5 n.

Für jede Lösung wurden mittels der Nicolwinkel α_1 und α_2 in bezug auf die beiden Spalte des Apparats zwei Durchlässigkeitskurven abgeleitet, aus denen man den Extinktionskoeffizienten ε berechnete.

Die Eichung des Spektralphotometers wurde mit großer Sorgfalt ausgeführt, man benutzte dazu Geisslerröhren von Wasserstoff und Helium und auch Flammenspektren. Sehr sorgfältig wurden die Lösungen und das Vergleichswasser gegen Temperaturänderungen geschützt.

Die Erörterung der Absorptionskurven führt zu einer allgemeinen Anschauung über die Form der Absorptionsspektren der gefärbten Ionen.

---

* P. Vaillant, C. R. **189**, 747, 1929.

** Marya Kahanowicz, Rivista di Fisica, Matematica e Scienze Naturali, Anno **4**, Fasc. 6, 1930.

*** F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**, 990, 1903.

Die Kurven, welche unsere Resultate wiedergeben (Fig. 1 bis 3) zeigen alle eine Minimalinflexion, in welcher ganz regelmäßige Änderungen bei fortschreitenden Verdünnungen auftreten.

Für starke Konzentrationen erscheint das Minimum in Absorption, der Extinktionskoeffizient ε nimmt mit steigender Verdünnung ab, bleibt aber immer positiv (man vergleiche die mit gestrichelten Linien gezeich-

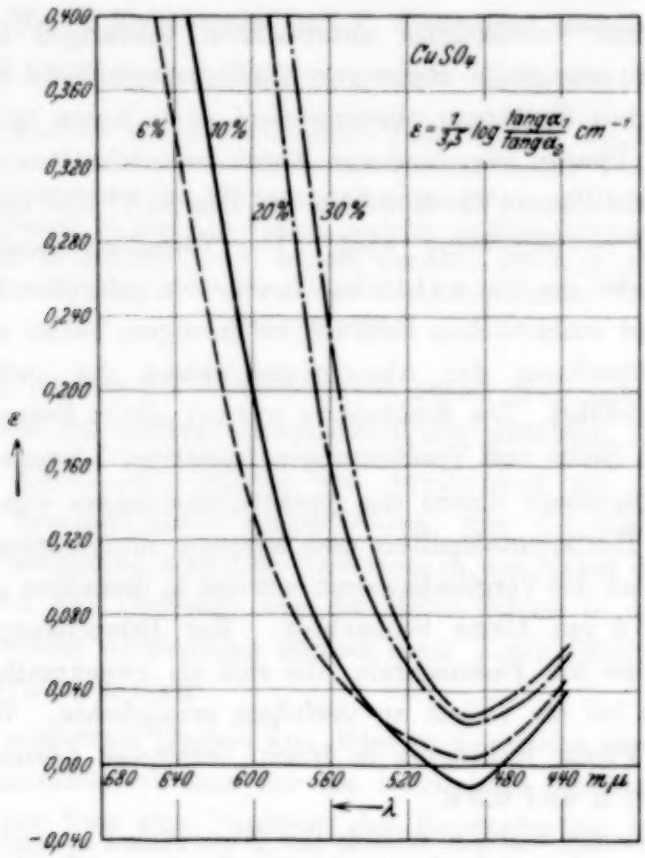


Fig. 1.

neten Kurven). Dann folgt eine enge, kritische Reihe von Konzentrationen, die in den Figuren mit ausgezogenen Linien gezeichnet sind, für welche der Extinktionskoeffizient ε negative Werte annimmt, was anstatt auf Absorption auf Emission deutet. Dies trifft für Cu für die Verdünnung von 10%, für Cr von 0,2%, für Co von 1% zu. Mit weiter wachsender Verdünnung wird das Minimum wieder positiv, es erscheint wieder in Absorption (gestrichelte Kurven in den Figuren).

Ein solches Verhalten des Extinktionskoeffizienten scheint mir auf eine Oszillationsbande zurückzuführen zu sein, deren phasenartige Veränderungen mit analogen Änderungen in den Oszillationen des Ions überein-

stimmen müssen. *Für gebundene Ionen (Molekül, komplexe Ionen) erscheint diese Oszillationsbande in Absorption, für freie Ionen geht sie in Emission über.* Die Bande erscheint gut begrenzt, sie bestimmt auch die *Farbe* des Ions, und da sie keine Verschiebung gegen die Erregungsfrequenz aufweist, muß sie als eine Resonanzstrahlung betrachtet werden*.

Für Cu fällt die Bande in das Wellenlängenintervall 506 bis 472 mμ mit dem Resonanzminimum bei 486 mμ; für Cr entspricht sie den Wellen-

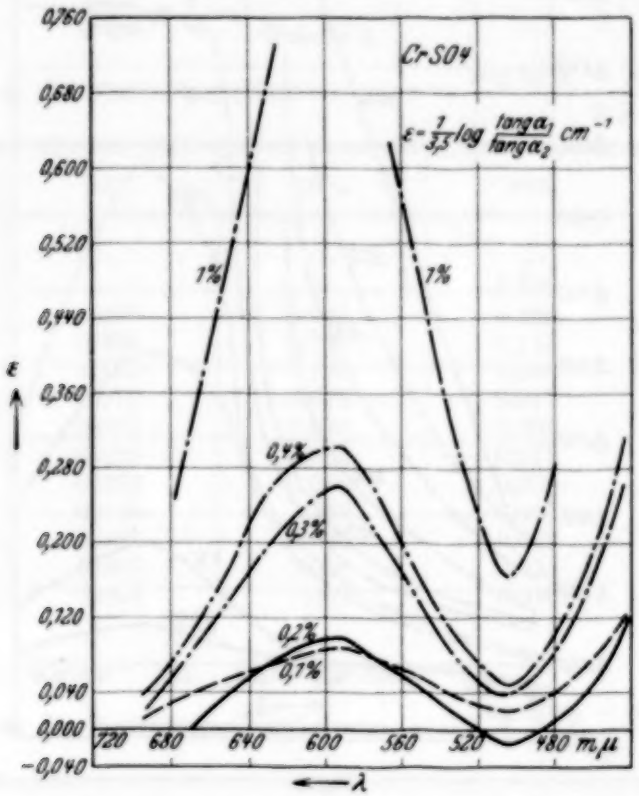


Fig. 2.

längen 520 bis 486 mμ (Minimum bei 504 mμ). Für Co kann man die Wellenlängen nicht präzisieren, da sie in Gebiete fallen, wohin die Photometerbeobachtungen nicht reichen.

Die Oszillationsbande bildet also eine wesentliche Eigenschaft der gefärbten Ionen. Im Molekül (große Konzentrationen) gehört sie gänzlich dem Metallion zu, da die Atomgruppe SO_4, wie durch Ramanstrahlung nachgewiesen ist, nur ultrarote Frequenzen ausführt. Im Komplexe-Ion,

* P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, Einleitung.

Molekül (sehr verdünnte Lösungen) erscheint sie verbreitert, verwaschen, doch behält sie die Minimumfrequenz gut ausgeprägt; am besten erscheint sie begrenzt in der Resonanzstrahlung der freien Ionen. Abgesehen von der Natur der Strahlung, die auf optischem Wege zu prüfen ist, zeigt diese Bande in der Phase der freien Ionen Transparenz anstatt Absorption.

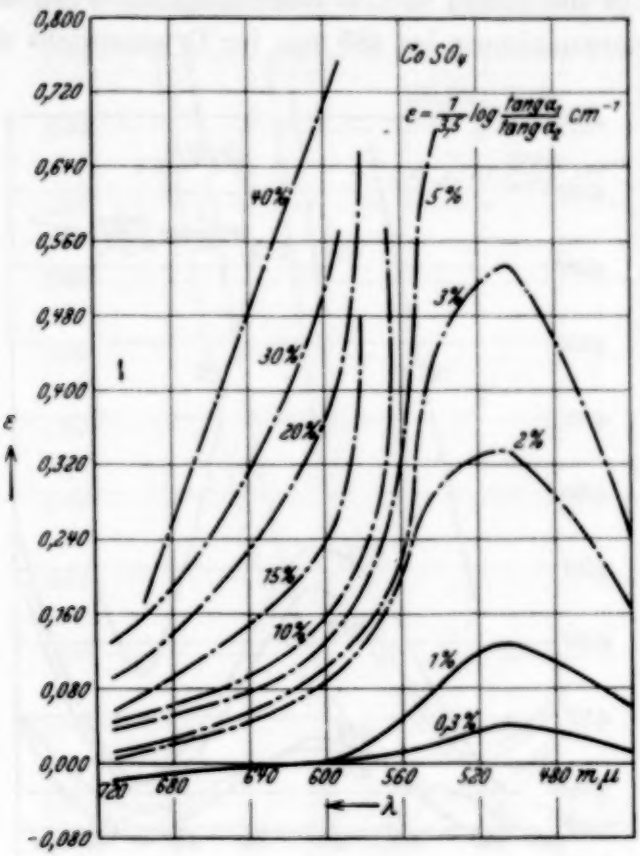


Fig. 3.

Die Absorption im ganzen läßt sich durch eine parabolische Kurve darstellen. Die beiden Zweige, welche die Minimalzone umgeben und die Absorption gegen Rot und Violett darstellen, erscheinen geradlinig. Der Gradient folgt phasenartig den Eigenschaften des Ions; in der Molekülphase steigt er rasch gegen Rot, in der Phase der Komplexen steigt er mehr gegen Violett.

Abgesehen von der kontinuierlichen Natur der Absorption kann man eine Zuordnung zu den allgemeinen Bandenspektren prüfen.

Die Minimalzone war schon als eine Oszillationsbande erklärt, deren gesetzmäßige Transformationen den Phasen des Ions folgten. Die Zweige

der zunehmenden Absorption gegen Rot und Violett rühren von Elektronensprüngen her mit mehreren Bandenreihen, welche durch Überlagerung ein kontinuierliches Spektrum bilden. Das Absorptionsmaximum im Spektrum von Co und Cr gehört zu einer gut abgegrenzten Bande und wird gewöhnlich den Elektronensprüngen an der äußeren Elektronenschale zugeschrieben. Für die Frage der Dissoziation ist es eine Nebenerscheinung ohne Interesse für die Phasen, da die genannten Maxima von den Phasen der Konzentration unabhängig sind.

Tabelle 1.

$CuSO_4$. *Werte des Extinktionskoeffizienten* $\varepsilon = \frac{\log \mathrm{tg}\,\alpha_1 - \log \mathrm{tg}\,\alpha_2}{3{,}5}$ cm^{-1}.

λ in Å	30%	20%	10%	6%
6600	—	—	—	0,712
6440	—	—	0,732	0,468
6110	0,858	0,644	0,268	0,178
5810	0,401	0,273	0,113	0,081
5530	0,190	0,128	0,046	0,041
5270	0,079	0,073	0,017	0,022
5050	0,052	0,039	0,002	0,015
4870	0,026	0,023	— 0,012	0,004
4710	0,034	0,030	0,009	0,018
4570	0,045	0,039	0,017	0,021
4480	0,052	0,046	0,027	0,029
4410	0,058	0,056	0,034	0,037
4370	0,068	0,062	0,040	0,043

Tabelle 2.

$CrSO_4$. *Werte des Extinktionskoeffizienten* $\varepsilon = \frac{\log \mathrm{tg}\,\alpha_1 - \log \mathrm{tg}\,\alpha_2}{3{,}5}$ cm^{-1}.

λ in Å	1%	0,4%	0,3%	0,2%	0,1%
6950	—	0,036	0,020	0	0,011
6780	0,245	0,075	0,059	0	0,030
6444	0,565	0,197	0,157	0,048	0,055
6270	0,731	0,263	0,200	0,064	0,074
6110	0	0,290	0,240	0,091	0,078
5920	0	0,304	0,261	0,099	0,091
5810	0	0,273	0,236	0,079	0,071
5530	0,508	0,167	0,138	0,047	0,060
5270	0,278	0,089	0,064	0,011	0,031
5050	0,163	0,049	0,038	— 0,017	0,020
4870	0,240	0,081	0,068	— 0,002	0,042
4710	—	0,144	0,126	0,020	0,062
4570	—	0,240	0,196	0,057	0,078
4480	—	0,317	0,264	0,100	0,114
4410	—	—	—	0,127	0,132

Tabelle 3.

$CoSO_4$. *Werte des Extinktionskoeffizienten* $\varepsilon = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}{3{,}5}$ cm^{-1}.

λ in Å	40%	30%	20%	15%	10%	5%	3%	2%	1%	0,3%
7130	—	0,128	0,091	0,056	0,042	0,037	0.009	0,008	— 0,018	— 0,018
6950	0,169	0,152	0,112	0,072	0.058	0,047	0,02[illegible]	0,015	— 0,013	— 0,013
6780	0,267	0,221	0,154	0,103	0,066	0.062	0,038	0,030	— 0,010	— 0,010
6440	0,440	0,331	0,237	0,162	0.093	0,076	0,059	0,048	— 0,004	— 0,004
6110	0 568	0,433	0,292	0,200	0,134	0,102	0,084	0,060	0	0
5920	0,746	0,573	0,407	0,272	0.174	0,122	0,116	0,096	0,007	0,003
5810	—	—	0,658	0,480	0,344	0.185	0,140	0,128	0,018	0,006
5530	—	—	—	—	—	0,480	0,304	0,253	0,062	0,013
5270	—	—	—	—	—	—	0,499	0,332	0,120	0,034
5050	—	—	—	—	—	—	0,538	0,336	0,128	0,041
4870	—	—	—	—	—	—	0,461	0,285	0,108	0,036
4790	—	—	—	—	—	—	0,432	0,262	0,103	0,031
4630	—	—	—	—	—	—	0,375	0,247	0,088	0,024
4520	—	—	—	—	—	—	0,312	0,192	0,068	0,018
4400	—	—	—	—	—	—	0,241	0,168	0,060	0,013

In der obengenannten Arbeit über Ni haben wir als Erklärung des Molekülkomplexes die Hydrolysierung vorgeschlagen, da es sich um ganz verdünnte Lösungen handelt, bei denen nach der klassischen Theorie für das Gleichgewicht die Ionisation des Wassers in Rechnung zu ziehen ist. Man erhält so neue Formen von Gleichgewichten, die in der Chemie noch unbekannt sind, wie z. B. das von uns für Ni vorgelegte

$$\left.\begin{matrix} Ni \\ Ni \end{matrix}\right\rangle \begin{matrix} OH \\ SO_4 \\ OH \end{matrix} + 2H^+$$

Auch für die anderen Ionen lassen sich ähnliche Formen ableiten. Außerdem ist auch die Möglichkeit zwei- oder allgemeiner mehratomiger Ionen in Betracht zu ziehen. Diese Komplexen verlangen aber ganz andere Bedingungen für das Gleichgewicht, wie bei Bjerrum.

Die klassische Theorie zeigt sich also als gut geeignet, ein Schema zur Erklärung der experimentellen Resultate der Absorptionsspektren zu liefern.

Sassari, Physikalisches Institut der Universität.

Die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlung für die Elemente 11 Na bis 17 Cl mit großer Genauigkeit berechnet auf Grund von Vorstellungen, die an die klassische Theorie anknüpfen.

Von **Sigge Björck** in Stockholm.

(Eingegangen am 9. Januar 1931.)

Mit Hilfe gewisser Annahmen, die direkt zu dem Planckschen Strahlungsgesetz und einer modellmäßigen Erklärung desselben führen, konnte das Rutherford-Bohrsche Atommodell so umgeformt werden, daß die mechanischen Frequenzen der Atomelektronen K_ω, L_ω, M_ω usw. mit den „elektromagnetischen" Grenzfrequenzen K, L, M usw. übereinstimmen, während gleichzeitig folgende Gleichungen gelten:

$$\varepsilon_K = hK, \quad \varepsilon_L = 2\,hL, \quad \varepsilon_M = 3\,hM \text{ usw.},$$

wo h die Plancksche Konstante und ε_K, ε_L, ε_M usw. die kinetische Energie der K-, L-, M- usw. Elektronen bedeuten. — In Übereinstimmung mit der ersten Bohrschen Theorie werden die Elektronen in Ringen K, L, M usw. verteilt gedacht, die sich in strahlungslosen Kreisbahnen um den Atomkern bewegen, aber anstatt die Hypothese von Elektronensprüngen der Strahlung zugrunde zu legen, wird angenommen, daß diese entsteht, wenn z. B. durch Kathodenstrahlen die Atomelektronen gestört werden (also die Exzentrizität >0); die Strahlung geht dann in Form einer Schwebungsfrequenz ($K - L = K_\alpha$, $L - M = L_\alpha$ usw.) aus, welche abklingt, während die Elektronenringe sukzessiv ihre strahlungslosen Kreisbahnen wieder annehmen. — Es werden eingeführt eine effektive Quantenzahl und eine effektive Ladung, die beide modellmäßig erklärt werden, und ebenso eine „magnetische" Frequenz, die mit einer vorgeschlagenen neuen Deutung des Kaufmannschen Experiments in Verbindung gesetzt wird.

1. Um Plancksche Vorstellungen mit einem Atommodell zu verknüpfen, bei dem die mechanischen und elektromagnetischen Frequenzen der Elektronen übereinstimmen, sind folgende Annahmen gemacht worden.

I. Die Elektronen haben sowohl wirkliche wie scheinbare Masse; die erstere ist unveränderlich, die letztere veränderlich. Für das freie Elektron ist die scheinbare Masse ebenso groß wie die wirkliche; für das im Atom in seiner Ruhebahn gebundene Elektron ist die scheinbare Masse $= 0$.

II. Die wirkliche Masse des Elektrons ist $= n \cdot m/2$, wo n, das der Hauptquantenzahl der Röntgenelektronen entspricht, jede ganze Zahl von 1 bis 7 sein kann.

III. Wenn die n-massigen Elektronen sich in einem magnetischen Feld bewegen, werden sie von diesem mit einer Kraft angegriffen, die $\sqrt{n}$ proportional ist.

IV. Die Elektronen sind Oszillatoren von der Energie $\varepsilon = nh\nu = n \cdot mv^2/2$, wo v die Geschwindigkeit bedeutet. Wenn sie nicht an das Atom gebunden sind, nehmen sie an der allgemeinen Wärmebewegung der Körper teil, wobei sie jedesmal, wenn sie aus ihrer Bahn abgelenkt werden, elektromagnetische Strahlung von der Frequenz $\nu = mv^2/2h$ aussenden.

Zur Annahme II wird bemerkt, daß sie recht wohl durch eine andere ersetzt werden könnte, daß wir aber bei dieser als der einfachsten geblieben sind.

Aus Annahme III folgt, daß es prinzipiell unmöglich ist, das Vorhandensein verschiedener Masse bei den Elektronen dadurch festzustellen, daß man sie in der bekannten Weise elektrische und magnetische Felder passieren läßt (Ziffer 17).

2. Zu dem Ergebnis, daß sich das Plancksche Gesetz von der schwarzen Strahlung wirklich mit diesen Annahmen vereinigen läßt, gelangen wir auf folgendem Wege. Bekanntlich ist Wiens Strahlungsformel aus der Vorstellung hervorgegangen, daß sich in dem schwarzen Hohlraum wie auch in dem strahlenden Körper selbst ein Gas aus Elektronen von der Masse m befindet, die in Wärmegleichgewicht mit den Molekülen der Hohlraumwände stehen und in ihren Geschwindigkeiten dem Maxwellschen Verteilungsgesetz gehorchen, daß diese Elektronen ferner, jedesmal, wenn sie von den Molekülen oder begegnenden Elektronen aus ihrer Bahn abgelenkt werden, eine Strahlungsfrequenz hervorrufen, die dem Quadrat ihrer Geschwindigkeit proportional ist. Gleichzeitig erinnern wir uns, daß Planck zu einer mit der von Wien identischen Formel durch Annahme von Oszillatoren mit der Energie $\varepsilon = h\nu$ gelangte, aber seine eigene Formel nur ableiten konnte, indem er diesen Oszillatoren die Energie $\varepsilon = n \cdot h \cdot \nu$ erteilte*. Es ist dann leicht verständlich, daß, wenn wir Wiens Gaselektronen die Masse nm erteilen, die Wiensche Vorstellungsweise direkt zu der Planckschen Formel führt, daß wir aber, wenn wir darüber hinaus dieselben Gaselektronen mit Plancks Oszillatoren von der Energie $\varepsilon = nh\nu$ identifizieren, auf einem noch legitimeren Wege zu Plancks Formel gelangen.

Das Resultat ist also, daß sich mit Hilfe unserer Annahmen das Plancksche Strahlungsgesetz sowohl ableiten wie modellmäßig fassen läßt.

3. Wir wollen nun unsere Annahmen auf das Atom mit seinen gebundenen Elektronen anwenden.

---

* Vgl. Z. Klemensiewicz, Zur Frage des Widerspruchs usw., ZS. f. Phys. **44**, 374, 1927.

Das erste, was sich dann herausstellt, ist, daß es im Atom eine besonders ausgewählte Bahn gibt, die sich von allen anderen möglichen Bahnen darin unterscheidet, daß die Eigenfrequenz ν des Elektronenoszillators mit seiner Umlaufsfrequenz um den Atomkern ω übereinstimmt, daß also die Bedingung $\nu = \omega$ erfüllt ist. Diese Bahn läßt sich leicht berechnen. Handelt es sich nur um ein einziges Elektron, das an ein Atom von der Ladung $Z_{\text{eff.}}$ gebunden ist, so erhalten wir folgende zwei Gleichungen:

$$\frac{n m v^2}{2a} = \frac{Z_{\text{eff.}} \cdot e^2}{a^2}, \tag{1}$$

$$\frac{v}{2\pi a} = \frac{m \cdot v^2}{2h}. \tag{2}$$

Die erste Gleichung besagt, daß für ein Elektron von der Masse $nm/2$ bei der Geschwindigkeit v und dem Kernabstand a die Zentrifugalkraft und die Coulombsche Attraktion sich die Waage halten. Die zweite Gleichung besagt, daß die Umlaufsfrequenz und die Oszillatorfrequenz des Elektrons gleich groß sind.

Löst man die Gleichungen auf und setzt man die Werte für e, m und h ein, so erhält man:

$$a = \frac{n}{Z_{\text{eff.}}} \cdot \frac{h^2}{2 m e^2 \pi e},$$

$$v = \frac{Z_{\text{eff.}}}{n} \cdot \frac{2\pi e^2}{h},$$

woraus

$$a = \frac{n}{Z_{\text{eff.}}} \cdot 1{,}058 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} \tag{2a}$$

und

$$v = \frac{Z_{\text{eff.}}}{n} \cdot 2{,}187 \cdot 10^{8}\ \text{cm/sec}. \tag{2b}$$

Die Grenzfrequenz

$$\nu \left(= \omega = \frac{v}{2\pi a} = \frac{m v^2}{2h} \right)$$

ist also

$$= \frac{Z_{\text{eff.}}^2}{n^2} \cdot \frac{2{,}187 \cdot 10^{8}}{1{,}058 \cdot 10^{-8} \cdot 2\pi} = \frac{Z_{\text{eff.}}^2}{n^2} \cdot 3{,}291 \cdot 10^{15}\ \text{sec}^{-1}. \tag{3}$$

Da nun $3{,}291 \cdot 10^{15}\ \text{sec}^{-1} = cR$ (= Rydbergfrequenz), können wir also schreiben:

$$\frac{\nu}{R} = \frac{Z_{\text{eff.}}^2}{n^2} \quad (\text{wo } R = 109\,737^{-1}\ \text{cm})^{*}.$$

* Wir haben in (1) und (2) mit der Masse des Atomkerns als unendlich groß gerechnet, weshalb $R = R_\infty$. Man versteht leicht, daß hier eben wie in der Bohrschen Theorie: $R_\infty > R_{\text{He}} > R_{\text{H}}$. Auf diesen Punkt von großem theoretischen Interesse kommen wir erst später zurück.

Aber dies stimmt gerade mit empirischen Resultaten überein, welche zeigen, daß jede Grenzfrequenz mit guter Näherung $\nu/R = Z_{\text{eff.}}^2/n^2$ ist, wo n für die K-Frequenz 1, für die L-Frequenz 2, für die M-Frequenz 3 usw. bedeutet. Auf diese Formel werden wir sogleich zurückkommen.

4. Hinsichtlich des Strahlungsverlaufs selbst lag folgende sehr vereinfachte Betrachtungsweise zugrunde. Da nach dem Lenzschen Gesetz ein Induktionsstrom entstehen muß, so oft sich eine Ladung einer anderen Ladung nähert oder sich von ihr entfernt, so folgt — wenn wir uns in Übereinstimmung mit der ersteren Bohrschen Theorie die Elektronen des Atoms in kreisförmigen Ringen angeordnet denken —, daß Induktionsströme entstehen müssen, so oft die Atomelektronen, z. B. durch von außen kommende Störungen, veranlaßt werden, exzentrische Bahnen zu beschreiben, also sich dem Kern abwechselnd zu nähern und von ihm zu entfernen. Diese Induktionsströme geben sich als Maxwellsche elektromagnetische Schwingungen zu erkennen.

5. Wenn es die charakteristische Röntgenstrahlung gilt, stellen wir uns den konkreten Verlauf der Strahlung folgendermaßen vor: Wenn der K-Ring durch einen Kathodenstrahl gestört wird, so wird unvermeidlich auch der L-Ring gestört. Die Frequenzen der gestörten Ringe werden als ebenso groß gedacht wie die Ruhefrequenzen, aber statt einer Strahlung mit derselben Frequenz wie diese erhält man als Resultat eine Strahlung, die der Differenz zwischen ihnen ($K - L = K_\alpha$) entspricht. Diese fassen wir als eine Schwebungsfrequenz auf. Ebenso meinen wir, daß die ganze charakteristische Röntgenstrahlung aus Schwebungsfrequenzen besteht. (Betreffs der kontinuierlichen Röntgenstrahlung muß man natürlich annehmen, daß diese von den freien einfallenden Kathodenelektronen ausgeht, da diese letzteren durch begegnende Atome aus ihrer Bahn abgelenkt werden. Annahme IV.)

6. Dies flüchtige Bild des Strahlungsverlaufes soll durch folgenden Kommentar ergänzt werden. In unseren Annahmen I, II wurde vorausgesetzt, daß die scheinbare Masse des in Kreisbahn dahineilenden Atomelektrons $= 0$, die des freien Elektrons dagegen $= nm/2$ ist. Dies läßt sich in folgender Weise verstehen: Die Induktionsströme, die das freie beschleunigte Elektron hervorruft, wirken auf das Elektron zurück und hindern es in seiner translatorischen Bewegung, was äquivalent damit ist, daß diesem eine scheinbare Masse verliehen wird. Eine solche Massevermehrung kann dagegen, abgesehen von den Störungsfällen, dem im Atom gebundenen Elektron nicht zuteil werden, da dieses nicht Induktionsströme und Strahlung hervorruft. Seine scheinbare Masse ist also $= 0$.

(Auch bei den schwachen Störungen, die nötig sind, damit es „strahlt", dürfte seine scheinbare Masse den Wert Null nur unbedeutend übersteigen.) Bohrs Postulat strahlungsloser Elektronen, die scheinbare Masse haben (= m), muß von diesem Gesichtspunkt aus als ein Widerspruch in sich selbst bezeichnet werden.

7. Wir kehren nun zu unserer Grenzfrequenzformel (3) zurück, die wir als die Moseleysche Formel bezeichnen können, da sie das Moseleysche Gesetz ausdrückt. Wir geben ihr indes jetzt die allgemeinere Form:

$$\frac{\nu}{R} = \left(\frac{Z_{\text{eff.}}}{n_{\text{eff.}}}\right)^2 \cdot \quad (4)$$

Hier bedeutet $Z_{\text{eff.}}$ die effektive Kernladung, die gleich der totalen Kernladung Z minus einem gewissen Betrag $(S + Sq)$ ist, wo S von der Abschirmung herrührt, die von den Elektronen in eventuell vorhandenen inneren Ringen ausgeübt wird, und Sq von der gegenseitigen Abstoßung stammt, welche die q eigenen Elektronen des Ringes aufeinander ausüben; also: $Z_{\text{eff.}} = Z - (S + Sq)$. Vgl. Sommerfeld, Atombau, 3. Aufl., S. 93, woraus auch folgende Tabelle über die Sq-Werte für Elektronenringe, die bis zu acht Elektronen enthalten, entnommen ist.

Tabelle 1.

q	Sq	q	Sq
1	0,000	5	1,377
2	0,250	6	1,828
3	0.577	7	2,305
4	0,957	8	2,8048

In (4) bedeutet $n_{\text{eff.}}$ die effektive Elektronenmasse und hat in der Bohrschen Theorie sein Gegenstück in der effektiven Quantenzahl.

8. Wir wollen nun versuchen, provisorisch $Z_{\text{eff.}}$ und $n_{\text{eff.}}$ zu berechnen. Unter der begründeten Voraussetzung, daß Nr. 11 Na und 12 Mg dieselbe Anzahl K- bzw. L-Elektronen haben, kann dies offenbar mit Hilfe empirischer Daten geschehen. Wir erhalten also die Gleichungen:

$$\left(\frac{11 - O - Sq}{n_{\text{eff.}}}\right)^2 = 78{,}75, \quad (5a)$$

$$\left(\frac{12 - O - Sq}{n_{\text{eff.}}}\right)^2 = 96{,}0, \quad (5b)$$

wo 78,75 und 96,0 die empirisch gefundenen Grenzfrequenzen sind.

Hieraus erhält man:

$$Sq = \frac{11\sqrt{96} - 12\sqrt{78{,}75}}{\sqrt{96} - \sqrt{78{,}75}} = 1{,}396;$$

$n_{\text{eff.}} = 1{,}0825.$

Ebenso erhält man für die L-Frequenzen:

$$\left(\frac{11 - S - Sq}{n_{\text{eff.}}}\right)^2 = 2{,}06, \tag{5c}$$

$$\left(\frac{12 - S - Sq}{n_{\text{eff.}}}\right)^2 = 3{,}71, \tag{5d}$$

woraus sich $(S + Sq) = 8{,}06$ und $n_{\text{eff.}} = 2{,}04$ ergibt.

Diese Resultate fassen wir folgendermaßen zusammen:

Tabelle 2.

	K-Ring		L-Ring	
	$Z_{\text{eff.}}$	$n_{\text{eff.}}$	$Z_{\text{eff.}}$	$n_{\text{eff.}}$
11 Na	9,606	1,0825	2,94	2,04
12 Mg	10,606	1,0825	3,94	2,04

9. Mit Hilfe dieser Daten können wir nun gewisse Schlußfolgerungen betreffend die Verteilung der Elektronen im Atom ziehen. Nach Tabelle 1 läge es nahe, 5 K-Elektronen — da $Sq_5 = 1{,}377 \approx 1{,}396$ —, 5 L-Elektronen und 1 bzw. 2 M-Elektronen anzunehmen. Aber da alsdann $Z_{\text{eff.}}$ für die L-Ringe die Werte 4,623 und 5,623 statt wie in der Tabelle 2,96 und 3,96 erhielte und also die L-Frequenzen fast um das Doppelte zu groß würden, ist eine solche Elektronenverteilung ausgeschlossen. Wir lösen diese Schwierigkeiten folgendermaßen.

Wir setzen

$$Z_{\text{eff.}} = Z - (S + Sq/2\,n). \tag{6}$$

Beachten wir nun, daß nach Tabelle 1

$$\frac{Sq_8}{2} = \frac{2{,}8048}{2} \approx 1{,}396$$

ist, so gelangen wir zu folgender Elektronenverteilung für unsere beiden Stoffe:

8 K-Elektronen, 2 L-Elektronen und 1 bzw. 2 M-Elektronen.

Die Werte für $Z_{\text{eff.}}$ stimmen dann mit Tabelle 2 überein.

10. Setzen wir ferner

$$n_{\text{eff.}} = n\xi, \tag{7}$$

wo $\xi = 1$ ist, wenn der Ring nur ein Elektron enthält, aber sobald der Ring mehrere Elektronen enthält, aus der Gleichung

$$\xi = \frac{1 + q\iota}{\xi} \tag{8}$$

berechnet wird, und also

$$\xi = \tfrac{1}{2} + \tfrac{1}{2}\sqrt{1 + q\iota}$$

ist, wobei ι eine Konstante $= 0{,}011194$ bedeutet, so stimmen auch die $n_{\text{eff.}}$-Werte mit Tabelle 2 überein. Vgl. Tabelle 3, wo die ξ-Werte für 1 bis 8 Elektronen ausgerechnet sind.

Tabelle 3.

q	ξ	q	ξ
1	1,0000	5	1,0531
2	1,0219	6	1,0632
3	1,0325	7	1,0730
4	1,0429	8	1.08271

11. Einstweilen schreiben wir unsere Formel deshalb:

$$\frac{\nu}{R} = \left(\frac{Z - S - \frac{Sq}{2n}}{n\xi}\right)^2. \tag{9}$$

Wir erhalten jetzt die Elektronenverteilung in den Atomen der Elemente 11 bis 17 so, wie aus Tabelle 4 hervorgeht.

Tabelle 4.

Z	K	L	M	Z	K	L	M
11	8	2	1	15	8	5	2
12	8	2	2	16	8	6	2
13	8	3	2	17	8	7	2
14	8	4	2				

12. Wenn es nun gilt, eine theoretische Deutung von (9) zu finden, so ist es zweckmäßig, eine modifizierte Rydbergkonstante R_* einzuführen und unsere Formel in folgende zwei Gleichungen zu zerlegen:

$$\frac{\nu}{R} = \left(\frac{Z - S - Sq}{n}\right)^2, \tag{10}$$

$$R_* = R\left(\frac{\xi(Z - S - Sq)}{Z - S - \frac{Sq}{2n}}\right)^2. \tag{11}$$

Durch Einsetzen von (11) in (10) erhalten wir, wie man sieht, wieder (9).

(11) kann auch in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{R_*}{R} = \left(\frac{\xi (Z - S - Sq)}{Z - S - \frac{Sq}{2n}} \right)^2. \tag{12}$$

Wir machen nun die Annahme, daß statt der Planckschen Konstante h sobald es sich um gebundene Elektronen handelt, eine modifizierte Konstante h_* eingeführt werden muß, für die folgende Relation gilt:

$$h_* = h \left(\frac{Z - S - \frac{Sq}{2n}}{\xi (Z - S - Sq)} \right)^{2/3}, \tag{13}$$

oder in anderer Form:

$$\frac{h_*}{h} = \left(\frac{Z - S - \frac{Sq}{2n}}{\xi (Z - S - Sq)} \right)^{2/3}. \tag{14}$$

Aber da ferner die Rydbergsche Konstante umgekehrt proportional der dritten Potenz von Plancks Konstante ist [vgl. die Deduktion von R aus (2)], so ergibt sich unmittelbar:

$$\frac{R_*}{R} = \left(\frac{\xi (Z - S - Sq)}{Z - S - \frac{Sq}{2n}} \right)^2,$$

was ja identisch mit (11) ist. Es ist also klar, daß unsere Annahme einer Ersetzung von h durch h_* in versteckter Form in (9) eingeschlossen ist, und hierdurch erhält also diese Formel eine theoretische Begründung.

13. In Tabelle 5 sind in den ersten drei Spalten die K-, L- und K_α-Werte angegeben, die aus (9) unter Anwendung des Elektronenverteilungsschemas Tabelle 4 erhalten werden, und zum Vergleich sind die empirisch gefundenen Werte für K_α in der fünften Spalte aufgeführt.

Tabelle 5.

Z	1	2	3	4	5	6	7	8
	K	L	K_α ber.	$\Delta\nu$	K_α beob.	K_α ber.	K	L
11	78,60	2,07	76,53	0,15	76,68	76,66	78,73	2,07
12	95,83	3,72	92,11	0,23	92,34	92,32	96,04	3.72
13	114,76	5,55	109,21	0,28	109,49	109,53	115,08	5.55
14	135,40	7,65	127,75	0,43	128,18	128,20	135,85	7,65
15	157,75	10,01	147,74	0,63	148,37	148,37	158,38	10,01
16	181,79	12,62	169,16	0,81	169,98	170,01	182,63	12,62
17	207,55	15,47	192,08	1,06	193,14	193,20	208,67	15,47

Wie die Tabelle zeigt, besteht gute Übereinstimmung zwischen berechneten und empirischen Werten; doch tritt mit steigender Atomnummer eine wachsende Differenz $\Delta\nu$ hervor. Es liegt nahe, diese Differenz mit der auf das Kaufmannsche Experiment gestützten Auffassung in Verbindung zu bringen, laut welcher sich die Masse des Elektrons mit der Geschwindigkeit verändert.

14. Wenn ein herausgeschleudertes Elektron wie in dem genannten Experiment eine positiv geladene Metallplatte passiert und die Ablenkung des Elektrons von seiner geradlinigen Bahn berechnet werden soll, rechnet man bekanntlich nur mit der Coulombschen Attraktion zwischen Platte und Elektron. Indes kann man die Frage aufwerfen, ob hier nicht eine Ergänzung erforderlich ist. Da das Elektron und die Platte sich faktisch aufeinander zu bewegen, repräsentieren sie offenbar zwei parallele und gleichgerichtete elektrische Ströme. Da aber, wie wir wissen, zwei solche Ströme einander anziehen, muß sich eben aus diesem Grunde eine Attraktion zwischen der Platte und dem Elektron geltend machen.

15. Wir machen hier deshalb folgende Annahme. Ein Elektron, das sich in einem elektrischen Feld bewegt, wird von diesem nach dem Coulombschen Gesetz elektrostatisch beeinflußt, aber dazu kommt eine besondere Attraktion (bzw. Repulsion), die magnetischen Ursprungs und einer Zunahme der Elektronladung gleichwertig ist. Aus diesem Grunde setzen wir die totale Ladung des herausgeschleuderten Elektrons (gegenüber dem elektrostatischen Feld) nicht $= e$, sondern anstatt dessen

$$= e_* = e\sqrt{1+\frac{v^2}{c^2}}, \tag{15}$$

wo v die Elektronengeschwindigkeit bedeutet.

Es ist leicht zu beweisen, daß diese Annahme mit der relativistischen Annahme einer Masseveränderung der Elektronen äquivalent ist. Nach der Relativitätstheorie und in verkürzter Schreibung für Konstanten usw. ist nämlich die Ablenkung des Elektrons im magnetischen Feld

$$z = \frac{e}{mv\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \tag{16}$$

und seine Ablenkung im elektrischen Feld

$$y = \frac{e}{m\cdot v^2\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \tag{17}$$

aber nach unserer Annahme ist die Ablenkung im magnetischen Feld

$$z_1 = \frac{e}{m v_1} \tag{18}$$

und im elektrischen Feld

$$y_1 = \frac{e\sqrt{1+\frac{v_1^2}{c^2}}}{m \cdot v_1^2}. \tag{19}$$

Indem wir jetzt schreiben

$$z_1 = z = \frac{e}{m \cdot v \sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}},$$

bedeutet dies nach unserer nichtrelativistischen Auffassung, daß die Geschwindigkeit des Elektrons

$$= \frac{v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

und seine Masse $= m$ ist.

Setzt man nun in (19) statt v_1 den Wert

$$\frac{v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$$

ein, so bekommt man:

$$y_1 = e \frac{\sqrt{1+\frac{v^2}{\left(1-\frac{v^2}{c^2}\right)\cdot c^2}}}{m \cdot \frac{v^2}{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \tag{20}$$

Vereinfacht gibt diese Gleichung

$$y_1 = \frac{e\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}{m \cdot v^2},$$

was gerade identisch mit (17) ist, also $y_1 = y$.

Wir kommen also zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß die Elektronenablenkungskurve, die auf experimentellem Wege mit großer Genauigkeit

festgestellt werden konnte (Kaufmann, Bucherer, Neuman u. a.) und die vollkommen mit dem Postulat der Relativitätstheorie übereinstimmt, mit derselben Genauigkeit mit unserer nichtrelativistischen Betrachtungsweise übereinstimmt*.

16. In unserer obigen Auseinandersetzung war nur von Elektronen mit der Masse m die Rede. Es macht aber keinen Unterschied, wenn wir mit Elektronen von der Masse $n \cdot m$ rechnen. Indem wir die Annahme III berücksichtigen, wird dann nur in (18) der Faktor $\sqrt{n}$ eingeführt und gleichzeitig (15) in dieser Form geschrieben:

$$e_* = e\sqrt{1 + \frac{n v^2}{c^2}}. \tag{21}$$

Weil die Geschwindigkeiten der von einem gewissen Potentialfall beschleunigten n-massigen Elektronen $= v/\sqrt{n}$ sind ($n = 1, 2, 3$ usw.), wird die Ablenkung im magnetischen Feld:

$$z_1 = \sqrt{n} \cdot \frac{e}{\frac{n m v_1}{\sqrt{n}}} \tag{18'}$$

und im elektrischen Feld [wo (21) anstatt (15) zu berücksichtigen ist]

$$y_1 = \frac{e\sqrt{1 + \frac{n}{c^2}\left(\frac{v_1}{\sqrt{n}}\right)^2}}{n m \left(\frac{v_1}{\sqrt{n}}\right)^2} \tag{19'}$$

und diese Ausdrücke lassen sich durch Verkürzung auf (18) und (19) zurückführen. Unser soeben gezogener Schluß (Ziffer 15) gilt also generell, das heißt auch für den Fall, daß die Elektronen verschiedenmassig sind.

17. Hierin liegt die Bestätigung unserer Behauptung in Annahme III, daß es nicht möglich ist, durch elektrische und magnetische Felder Elektronen von verschiedener Masse zu trennen.

18. Diese neue Deutung des Kaufmannschen Experimentes verleiben wir unserer Formel ein. Die scheinbare Zunahme der Ladung des Elektrons durch Hinzutritt des Faktors $\sqrt{1 + \frac{n v^2}{c^2}}$ muß sich offenbar

* Grundverschieden ist natürlich wieder das faktische Geschehen, das hinter den beiden Formeln stehen muß. Wenn z. B. nach der Relativitätstheorie die Elektronengeschwindigkeit $0{,}995\,c$ und die Elektronenmasse $10\,m$ ist, so sind sie unserer Ansicht nach $10\,c$ und m.

durch eine entsprechende Frequenzsteigerung zu erkennen geben. Wir erhalten also:

$$\nu = \left(\frac{Z - S - \frac{Sq}{2n}}{n\xi}\right)^2 \cdot \sqrt{1 + \frac{nv^2}{c^2}} \qquad (22)$$

Da man mit guter Annäherung

$$\frac{v^2}{c^2} = \frac{(Z - S - Sq)^2 \cdot \alpha^2}{n^2}$$

setzen kann, wo α^2 eine Konstante $= 5{,}345 \cdot 10^{-5}$ ist [für α liegt das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit des einmassigen Wasserstoffelektrons und der Lichtgeschwindigkeit $= \frac{2 \cdot 187 \cdot 10^8}{3 \cdot 10^{10}} \approx \frac{1}{137}$, vgl. (2a), und die Sommerfeldsche sogenannte Feinstrukturkonstante zugrunde], so können die neuen Frequenzen für K und L leicht berechnet werden. Sie finden sich in Spalte 7 und 8 von Tabelle 5, während die Frequenzdifferenz $K - L$ $(= K\alpha)$ in Spalte 6 angegeben ist. Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß die theoretischen und die empirischen Werte (Spalte 5) für die fraglichen sieben Elemente praktisch genommen vollständig übereinstimmen.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut
der Technischen Hochschule Dresden.)

Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung.

I. Die Oxydschicht des Tantals.

Von **A. Güntherschulze** und **Hans Betz** in Dresden.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931.)

Von Güntherschulze war früher eine Theorie der elektrolytischen Ventilwirkung angegeben worden, wonach die Ursache der Ventilwirkung eine Gasschicht in den Poren einer wesentlich dickeren Oxydschicht auf der Oberfläche des Ventilmetalls ist. Es werden Versuche mitgeteilt, welche dazu zwingen, diese Theorie aufzugeben. Die Versuche zeigen, daß die wirksame Schicht bei Ta aus einer kompakten, nicht porösen Schicht aus Ta_2O_5 besteht. Die wirksame Schicht hat im Elektrolyten genau die gleiche Kapazität wie im getrockneten Zustand. Die Dielektrizitätskonstante dieser Schicht wird aus einer Kombination von optischen und Kapazitätsmessungen der Schicht zu 11,1 bis 12,0 abgeleitet. Eine direkte Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Ta_2O_5-Pulver ergibt 11,6. — Damit wird es möglich, die wahre Dicke der wirksamen Ta_2O_5-Schicht zu ermitteln. Sie beträgt bei Formierung bis 100 Volt 82 mμ, die Feldstärke in ihr 12,2 Millionen Volt/cm. Während der Formierung liegt sie unter einem elektrostatischen Druck von 1300 Atm. Bei kleinen Feldstärken hat sie in der undurchlässigen Richtung einen spezifischen Widerstand von $7{,}5 \cdot 10^{12}$ Ohm, cm, in der durchlässigen von $9{,}8 \cdot 10^{9}$ Ohm, cm. — Die früher von Güntherschulze gegebene Erklärung der Ventilwirkung, wonach in der Sperrichtung eine hohe Spannung erforderlich ist, weil die Kathode dieser Richtung, der Elektrolyt, keine freien Elektronen enthält, während in der Flußrichtung eine geringere Spannung genügt, weil die Kathode dieser Richtung, das Ventilmetall, freie Elektronen zur Verfügung stellt, bleibt bestehen.

Stellt man eine Zelle aus einer Al-Anode, einer Pt-Kathode und etwa gesättigter Boraxlösung als Elektrolyt her und schickt durch diese Zelle einen konstanten Strom, so steigt die von der Zelle verbrauchte Spannung proportional der Einschaltungsdauer an, bis die ganze verfügbare Betriebsspannung von beispielsweise 120 Volt an der Zelle liegt, der gesamte Vorschaltwiderstand ausgeschaltet ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, läßt sich die bisher konstante Stromstärke nicht mehr aufrecht erhalten, der Strom nimmt ab und erreicht nach einiger Zeit so geringe Werte, daß der Widerstand der Zelle nach Millionen Ohm rechnet.

Schaltet man eine so formierte Zelle zusammen mit der formierenden Akkumulatorenbatterie von 120 Volt in den einen Zweig einer Wheatstoneschen Kapazitätsmeßbrücke, so ergibt die Messung, daß die Zelle eine erstaunlich große elektrostatische Kapazität hat. Die Größe dieser Kapazität ist davon unabhängig, in welchem wässerigen Elektrolyten die Zelle formiert worden ist, wie groß die Formierungsstromstärke war, wie lange die Formierung dauerte. Sie ist eindeutig durch die Formierungsspannung bestimmt. Diese Kapazität wird offenbar durch eine äußerst dünne Schicht hervorgerufen, die auf der Oberfläche des Al gebildet ist und das Al vom Elektrolyten trennt. Diese Schicht ist das Dielektrikum, das Al und der Elektrolyt die beiden Belegungen des entstandenen Kondensators. Sie heißt „wirksame Schicht". Bezeichnet man ihre Dicke mit δ, die gemessene Kapazität eines Quadratzentimeters Oberfläche mit C, so gilt die Gleichung $C = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta}$, wo ε die Dielektrizitätskonstante ist. Da diese unbekannt war, ließ sich aus der Kapazitätsmessung nur $\frac{\delta}{\varepsilon} = \frac{1}{4\pi C}$, die auf $\varepsilon = 1$ reduzierte „relative Schichtdicke" ableiten.

Der Augenschein lehrt, daß sich gleichzeitig auf dem Al eine hauchdünne, sehr harte, weißliche, sehr feinporöse Oxydschicht gebildet hat.

Man kann jetzt die Al-Elektrode gründlich in destilliertem Wasser wässern, trocknen und in Quecksilber eintauchen. Dann liegt wieder ein Kondensator vor, dessen Dielektrikum die Oxydschicht und dessen Belegungen Hg und Al sind. Mißt man die Kapazität dieses Kondensators, so zeigt sich, daß sie erstens stets viel kleiner als die im Elektrolyten gemessene Kapazität ist und zweitens von der Art des Elektrolyten, der Stromdichte der Formierung, der Formierungsdauer abhängt. Das heißt, die Dicke der festen Oxydschicht ist stets viel größer, als die der „wirksamen Schicht" und von der Art des Elektrolyten und der Art der Formierung abhängig. In der Tat kann man ihr unter Umständen Dicken von mehreren Millimetern geben, ohne daß die Dicke der „wirksamen Schicht" dadurch beeinflußt wird.

Diese Erscheinungen in Verbindung mit einer großen Anzahl anderer, von denen hier nur das Leuchten der Anode bei mittleren und das Funkenspiel bei höheren Spannungen erwähnt seien, führten vor fast 20 Jahren Güntherschulze* auf Grund ausführlicher Versuche zu der Annahme, daß die „wirksame Schicht" eine Gasschicht (Sauerstoffschicht) sei, die

* A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **21**, 929, 1906; **22**, 543, 1907.

sich in den Poren der festen Oxydschicht unmittelbar über der Al-Oberfläche befinde, während der Rest der Poren vom Elektrolyten erfüllt sei.

Die Ventilwirkung der wirksamen Schicht wurde damit erklärt, daß in der einen Richtung, wenn das Al Anode, also der Elektrolyt Kathode der Schicht war, eine hohe Spannung nötig war, um einen Strom durch die Schicht zu treiben, weil die Kathode, der Elektrolyt, keine freien Elektronen enthält, während in der anderen Richtung eine geringe Spannung genügt, weil die Kathode dieser Richtung, das Al, leicht Elektronen abgibt. Der größte Teil der später gefundenen vielseitigen Erscheinungen der Ventilwirkung fügte sich gut in diese Theorie ein. Einzelne Erscheinungen widersprechen ihr zwar nicht, ließen sich aber auch nicht mit ihrer Hilfe erklären, sondern blieben unerklärlich.

Der Umstand, daß Tantal die elektrolytische Ventilwirkung in viel reinerer Form als das Al zeigte, führte dann zu einer gründlichen Durchforschung des ganzen Gebietes der Ventilwirkung in einer ganzen Reihe von Untersuchungen*, aus denen eine Arbeit hervorgehoben sei**, die folgende wichtigen neuen Ergebnisse brachte: Bei Ta läßt sich die Dicke der festen Oxydschicht mit Hilfe ihrer Interferenzfarben angeben. Sie ist genau wie die Dicke der wirksamen Schicht in wässerigen Lösungen eindeutig durch die Formierungsspannung bestimmt und von der Art des Elektrolyten und seiner Konzentration, sowie von der Formierungsstromdichte unabhängig. Dagegen ist die Formierungsgeschwindigkeit je nach dem benutzten Elektrolyten sehr verschieden groß. Bei Formierung bis 180 Volt werden von 124 cm^2 Ta-Oberfläche 4,35 mg Sauerstoff aufgenommen.

Diese neuen Feststellungen führten damals nicht zu einer Änderung der Theorie.

Die angegebene Theorie wurde allgemein anerkannt, bis vor etwa einem Jahre ziemlich gleichzeitig W. J. Müller und K. Konopicky*** sowie A. Dobiaš, L. Kramp und O. Lebedinskaja**** eine andere Theorie aufstellten, die auf Elektroosmose beruhte. W. J. Müller nahm

---

* A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **23**, 226, 1907; **24**, 43, 1907; **25**, 775, 1908; **26**, 372, 1908; **28**, 787, 1909; **31**, 1053, 1910; **34**, 657, 1911; **41**, 593, 1913; **44**, 1106, 1914; **65**, 223, 1921; ZS. f. Elektrochem. **14**, 333, 1908; **17**, 510, 1911; **18**, 22, 1912; **18**, 326, 1912; **19**, 122, 1913; **20**, 307, 1914; **20**, 592, 1914; ZS. f. Phys. **3**, 349, 1920; **6**, 237, 1921; **9**, 197, 1922; **9**, 225, 1922; **9**, 246, 1922.

** A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **65**, 223, 1921.

*** ZS. f. phys. Chem. (A) **141**, 343, 1929.

**** ZS. f. Phys. **61**, 852, 1930.

an, daß die poröse Oxydschicht vom Elektrolyten erfüllt sei, und daß die Ventilwirkung daher komme, daß die Schicht in der undurchlässigen Stromrichtung durch elektroosmotische Kräfte zusammengepreßt sei, so daß die Poren fast völlig geschlossen seien und den Ionen des Elektrolyten einen sehr hohen Widerstand böten, während in der durchlässigen Stromrichtung sich die Poren öffnen und damit dem Strom einen leichten Durchgang gestatten sollten.

Ähnlich die Theorie von Dobiaš, Kramp und Lebedinskaja. Der grundlegende Unterschied zwischen dieser Theorie und der von Güntherschulze besteht darin, daß bei der Theorie von Güntherschulze sich die Schicht in beiden Stromrichtungen im gleichen Zustande befindet, genau, wie sich beispielsweise die wirksame Schicht des neuen Kuprox-Trockengleichrichters in einem von der Stromrichtung unabhängigen Zustande befindet, während bei der Theorie von W. J. Müller der Zustand von der Stromrichtung abhängt und bei Änderung der Stromrichtung durch Bewegungen der Schicht geändert wird. Ferner darin, daß Güntherschulze in der einen Richtung Ionenstrom, in der anderen Elektronenstrom, W. J. Müller dagegen in beiden Richtungen Ionenströme annahm. Da diese elektroosmotische Theorie nach Ansicht von Güntherschulze die meisten und gerade die wichtigsten Erscheinungen der Ventilwirkung nicht zu erklären vermag, wurde sie von ihm heftig bekämpft*. Die sich daran anknüpfende Kontroverse** mit anschließender mündlicher Aussprache führte keine Einigung herbei, hatte aber das Gute, daß beide Kontrahenten neue Versuche über ihre Theorien in Aussicht stellten.

Die vorliegende Arbeit ist die Folge dieser Zusage. Sie führt zu einer Änderung der Theorie von Güntherschulze und zu Fortschritten, die eine lückenlose Aufklärung der Erscheinungen erhoffen lassen.

In der Einleitung war erwähnt worden, daß sich die Kapazität der trockenen, bei der Formierung auf dem Al gewachsenen Oxydschicht dadurch messen läßt, daß das Al mit der Oxydschicht in Quecksilber getaucht und der so entstandene Kondensator in einen Zweig einer Wheatstoneschen Kapazitätsmeßbrücke geschaltet wurde. Die gleiche Messung erschien bei Ta besonders aussichtsreich, weil sich bei Ta aus den bei der Formierung entstandenen leuchtenden Interferenzfarben bereits ein Urteil über die Dicke der Oxydschicht gewinnen ließ. Die Messung war aber früher stets mißlungen. Die Oxydschicht des Tantals schlug schon

* ZS. f. phys. Chem. (A) **143**, 62, 1929.
** Ebenda **145**, 241, 1929.

bei den geringfügigen, in der Brücke zur Messung benutzten Wechselspannungen stets durch.

Im Einklang damit stand folgender, für die Theorie wichtiger Versuch: Ein Aluminiumstab wurde bis etwa 120 Volt formiert. Nach vollendeter Formierung wurde die Spannung abgeschaltet und von 0 Volt ausgehend langsam wieder erhöht, während gleichzeitig mit einem gegen den Beobachter isolierten glatten Metallstab in kurzen Intervallen vorsichtig gegen die Al-Oberfläche geklopft wurde. Die wirksame Schicht schlug dann durch, sobald eine bestimmte Spannung erreicht war. Diese Spannung lag bei kurzer Formierungsdauer, wenn also die Oxydschicht noch dünn war, unterhalb der Formierungsspannung von 120 Volt. Bei längerer Formierungsdauer stieg sie über die Formierungsspannung hinaus. Der Versuch gelang ebenso gut, wenn nach vollendeter Formierung vorsichtig Quecksilber in die Zelle gegossen wurde, sodaß es den Elektrolyten verdrängte und den Aluminiumstab umschloß. Der Strom ging in diesem Falle vom Elektrolyten in den Metallstab, mit dem geklopft wurde oder in das Hg und von diesem in Form des Durchschlages zum Al.

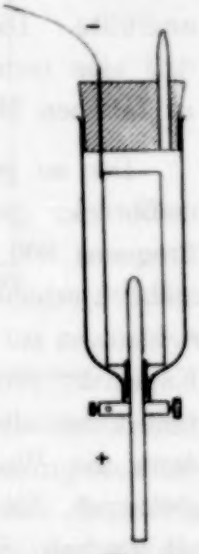


Fig. 1.

Wurde dieser Versuch nun mit einem bis 120 Volt formierten Ta-Stab ausgeführt, so schlug die wirksame Schicht stets bereits bei Spannungen von der Größenordnung 1 Volt durch.

Dieser Versuch ist übrigens der beste Beweis für die Richtigkeit der Theorie, daß die hohen Spannungen an der wirksamen Schicht nur daher rühren, daß im Elektrolyten keine freien Elektronen verfügbar sind. Sobald man durch Heranbringen eines Metalls an die wirksame Schicht die Elektronen zur Verfügung stellt, ist es unmöglich, eine wesentliche Spannung an die wirksame Schicht zu legen. Sie schlägt sofort durch.

Der Ausgangspunkt der folgenden Versuche war nun, daß es unter besonderen Vorsichtsmaßregeln gelang, auch mit Ta Kapazitätsmessungen der trockenen Oxydschicht durchzuführen. Das Ta wurde für die Versuche in Form von Stäben von genau 1 mm Durchmesser und 200 mm Länge von der Firma Siemens & Halske geliefert. Die Stäbe wurden hochglanzpoliert. Durch einen stramm sitzenden Gummiring wurde eine gewünschte Oberfläche abgegrenzt. Die Stäbe wurden von unten her in eine Zelle der in Fig. 1 wiedergegebenen Form eingeführt. Der Elektrolyt war in allen Fällen 0,1 bis 0,01 n Schwefelsäure. Die Formierungs-

temperatur 0° C, die zweite Elektrode Pt. Der Stab wurde zunächst bis zur gewünschten Spannung solange formiert, bis der Strom auf genügend geringe Beträge von etwa 0,1 mA gesunken war. Dann wurde die Interferenzfarbe des Stabes im senkrecht auffallenden hellen Tageslicht festgestellt. Diese Interferenzfarben waren stets sehr lichtstark und sehr rein. Sodann wurde der Stab aus der Zelle entfernt, gründlich mit destilliertem Wasser gespült und in einem Trockenschrank bei 300 bis 400° C etwa eine Stunde lang getrocknet.

Dabei änderte sich die Interferenzfarbe nicht im geringsten.

Nach dem Abkühlen wurde der Stab dann luftdicht in eine Art Manometerrohr eingeführt, das Rohr wurde evakuiert und dann Quecksilber mit Hilfe einer Vorratskugel in bekannter Weise soweit gehoben, daß es den formierten Teil des Stabes bis zur Gummidichtung vollständig umhüllte. Die vorherige Evakuierung hatte den Zweck, zu verhindern, daß eine trennende Luftschicht zwischen Quecksilber und Oxydschicht zu falschen Messungen führte.

Der so gebildete Kondensator wurde nunmehr in die Kapazitätsmeßbrücke geschaltet und an die Brücke eine Wechselspannung der Frequenz 800 gelegt, die mit Hilfe eines Spannungsteilers von Null allmählich erhöht werden konnte. Die Brücke war natürlich mit allen Vorrichtungen zur Kompensation der dielektrischen Verluste der zu messenden Kapazität versehen. Die Messung wurde mit Wechselspannungen von weit unterhalb 1 Volt, also recht unempfindlicher Brücke begonnen und dann die Wechselspannung und damit die Meßgenauigkeit vorsichtig gesteigert, bis entweder die Meßgenauigkeit ausreichte oder, was sehr oft geschah, die Oxydschicht durchschlug.

So gelang es nach vielen Fehlschlägen, die Kapazitäten der Oxydschicht in Abhängigkeit von der Formierungsspannung und zugleich von der dabei erreichten Interferenzfarbe zu messen.

Gleichzeitig wurde in der gleichen Brückenanordnung nach demselben Verfahren, d. h. auch mit der reinen Wechselspannung der Brücke von weniger als 1 Volt die Kapazität von zwei Tantalstäben im Elektrolyten gemessen, von denen der eine der Reihe nach auf 20, 40, 60 . . ., der andere auf 30, 50, 70 . . . Volt formiert wurde. Bei jeder Kapazitätsmessung wurde gleichzeitig die Interferenzfarbe möglichst genau bestimmt. Das Mittel aus beiden Meßreihen führte für die Formierungsspannung 100 Volt wieder zu dem Werte $\delta/\varepsilon = 7{,}07\ \mathrm{m}\mu$. Früher war

von Güntherschulze* $\delta/\varepsilon = 7{,}1$ mμ gemessen worden. Die jetzigen Messungen stimmen also mit den früheren vollkommen überein.

Der Vergleich der aus den so gemessenen Kapazitäten errechneten relativen Schichtdicken δ/ε der festen Oxydschicht mit den im Elektrolyten gemessenen relativen Dicken der wirksamen Schicht ergibt, wie Fig. 2 zeigt, daß die beiden nicht, wie beim Al stark verschieden, sondern identisch sind. In Fig. 2 sind die im Elektrolyten erhaltenen δ/ε-Werte als Punkte, die δ/ε-Werte der festen Oxydschicht als Kreise eingetragen.

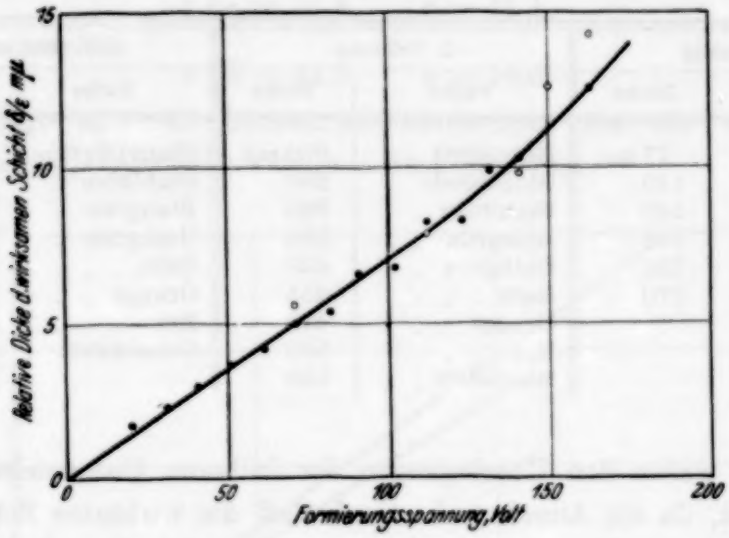


Fig. 2.
● Im Elektrolyten gemessen. ○ Trocken gegen Quecksilber gemessen.

Um dieses wichtige Ergebnis direkt zu prüfen, wurde ein Tantalstab zuerst im Elektrolyten bis zu einer gewünschten Spannung formiert, nach vollendeter Formierung im Elektrolyten die Kapazität der wirksamen Schicht ermittelt und dann nach der in der angegebenen Weise erfolgten Trocknung die Kapazität der Oxydschicht im Quecksilber gemessen. Dabei ergab sich Folgendes:

Tabelle 1.

Formierungsspannung	Interferenzfarbe	Kapazität pro Quadratzentimeter Oberfläche	
		im Elektrolyten	nach Trocknung
163 Volt	rotviolett	0,065 μF	0,062 μF
178 „	graugrün	0,045	0,045

Damit ist erhärtet, daß in der Tat beide Schichten identisch sind.

* A. Günther-Schulze, Ann. d. Phys. **24**, 43, 1907.

Damit ergibt sich sogleich ein Mittel, die wahre Dicke und die Dielektrizitätskonstante der Oxydschicht und der identischen wirksamen Schicht zu bestimmen.

Zwischen den Interferenzfarben bei senkrecht einfallendem Lichte und der Dicke der Interferenzschicht besteht folgender von Quincke angegebener Zusammenhang, wenn die Interferenzschicht aus Luft besteht.

Tabelle 2.

1. Ordnung		2. Ordnung		3. Ordnung	
Farbe	Dicke	Farbe	Dicke	Farbe	Dicke
Blau	77 mμ	Rotviolett . .	280 mμ	Blauviolett .	570 mμ
Weißlich . .	110	Blauviolett .	290	Stahlblau . .	580
Gelbgrün . .	140	Stahlblau . .	320	Blaugrün . .	650
Gelb	185	Blaugrün . .	360	Gelbgrün . .	710
Orange . . .	250	Gelbgrün . .	430	Gelb	740
Rot	270	Gelb	455	Orange . . .	760
		Orange . . .	470	Rot	770
		Rot	530	Grauviolett .	830
		Rotviolett . .	550		

Diese Werte waren den Überlegungen der früheren Untersuchungen zugrunde gelegt, da die Annahme bestand, daß die wirksame Schicht eine Gasschicht sei. Macht man sich aber von dieser Annahme frei und setzt an ihre Stelle die Annahme, daß die wirksame Schicht eine *massive* Oxydschicht aus Ta_2O_5 sei, so ergibt sich eine völlig veränderte Situation. Hat eine bestimmte Spektralfarbe die Wellenlänge λ in Luft, so beträgt ihre Wellenlänge in einem Medium vom Brechungsindex n λ/n oder, da $n = \sqrt{\varepsilon}$, solange keine Dipole ins Spiel kommen, $\lambda/\sqrt{\varepsilon}$. D. h., die in Tabelle 1 angegebenen Werte sind nicht die Schichtdicken δ, sondern $\delta\sqrt{\varepsilon}$.

Andererseits ergibt sich aus den Kapazitätsmessungen, wie ausgeführt, der Wert δ/ε. Aus beiden Wertepaaren ergibt sich dann ε.

In Fig. 3 sind die erhaltenen $\delta\sqrt{\varepsilon}$-Werte als Funktion der Formierungsspannung eingetragen. Naturgemäß ist die Messung der Schichtdicke aus den Interferenzfarben nicht so genau wie die Kapazitätsmessungen. Bei der Verbindung der einzelnen Punkte durch Gerade ist man versucht, den Punkten unterhalb von 85 Volt eine etwas andere Gerade zuzuteilen, wie denen oberhalb von 85 Volt, wie es in Fig. 3 geschehen ist. Bei 85 Volt gehen aber gerade die Interferenzfarben erster Ordnung in die zweiter Ordnung über. Es scheint hier also eine noch ungeklärte optische Un-

regelmäßigkeit vorzuliegen. Aus den Neigungen dieser beiden in Fig. 3 ausgezogenen Geraden ergibt sich:

Interferenzfarben erster Ordnung $\delta\sqrt{\varepsilon} = 2{,}60\ U\ \mathrm{m}\mu$,

Interferenzfarben zweiter Ordnung $\delta\sqrt{\varepsilon} = 2{,}94\ U\ \mathrm{m}\mu$,

wenn U die Formierungsspannung ist.

Andererseits folgt aus der Kurve der Fig. 2

$$\delta/\varepsilon = 0{,}0707\ U\ \mathrm{m}\mu.$$

Daraus ergibt sich für den ersten Fall

$$\varepsilon\sqrt{\varepsilon} = 36{,}8, \qquad \varepsilon = 11{,}1$$

und für den zweiten

$$\varepsilon\sqrt{\varepsilon} = 41{,}6, \qquad \varepsilon = 12{,}0.$$

Hiernach liegt also die Dielektrizitätskonstante der als massiv angenommenen Ta_2O_5-Schicht zwischen 11,1 und 12,0.

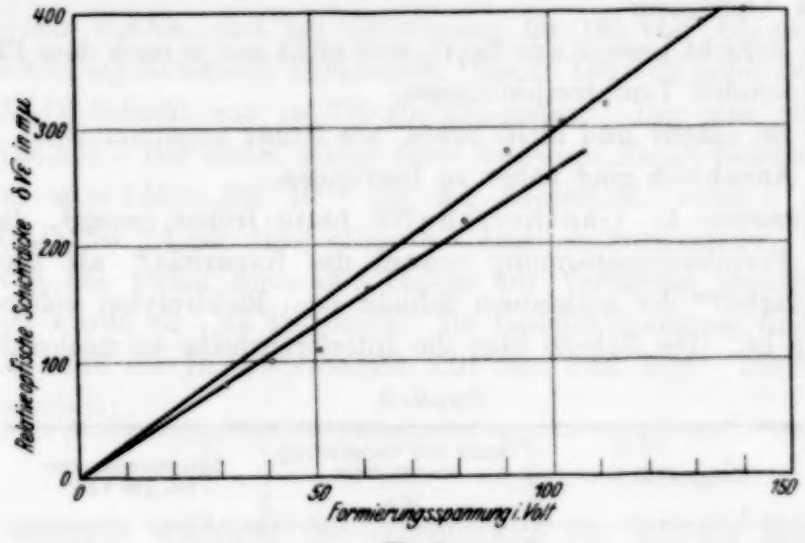


Fig. 3.

Zur Kontrolle dieses Wertes wurde eine direkte Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Ta_2O_5 durchgeführt. Das erforderliche Ta_2O_5-Pulver, insgesamt 15 g, wurde von der Firma Siemens & Halske in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde nach der Mischungsmethode durchgeführt*. Zwei dielektrische Flüssigkeiten von stark verschiedener Dielektrizitätskonstante, nämlich

Aceton $\varepsilon = 21{,}5$

und Toluol $\varepsilon = 2{,}3$

* Für die Durchführung dieser Kapazitätsmessungen, die Herr F. Keller übernahm, möchten wir ihm auch an dieser Stelle danken.

wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt als Dielektrikum eines Plattenkondensators (Plattendurchmesser 135 mm, Plattenabstand etwa 0,5 mm) verwandt und nach Ermittlung der Kapazität festgestellt, ob das Einbringen des vorher mit der Mischung verrührten Ta_2O_5-Pulvers in den Kondensator die Kapazität änderte. Die Kapazität wurde mit Hochfrequenz $\lambda = 3000$ m nach der Substitutionsmethode, die Dielektrizitätskonstante durch Vergleich des Luftwertes mit dem Flüssigkeitswerte des Kondensators ermittelt. Aus fünf Messungen zu beiden Seiten des Gleichgewichts wurde

$$\varepsilon = 11{,}6$$

interpoliert.

Es ergibt sich also aus den beiden völlig verschiedenen Methoden genau die gleiche Dielektrizitätskonstante. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante der bei der Formierung gebildeten Schicht beruht auf den beiden Annahmen

1. Die Schicht besteht aus Ta_2O_5 und nicht aus je nach dem Elektrolyten wechselnden Tantalverbindungen,

2. Sie ist massiv und nicht porös, wie früher angenommen.

Beide Annahmen sind näher zu begründen.

Zu Annahme 1: Güntherschulze hatte früher gezeigt, daß bei gegebener Formierungsspannung sowohl die Kapazität* als auch die Interferenzfarbe** der wirksamen Schicht vom Elektrolyten vollkommen unabhängig ist. Die Tabelle über die Interferenzfarbe sei nochmals mit-

Tabelle 3.

Elektrolyt	Dauer der Formierung bis 180 Volt Min.	Interferenzfarbe bei 180 Volt
Heptylsaures Na	5,2	rot
Na_2MoO_4	8,5	„
Na_2SO_3	4,2	„
NaOH	72	„
H_3PO_4	12,5	„
H_2SO_4	4,2	„
$Na_2B_4O_7$	24,7	„
CH_3COONa	6,7	„
K_2CdCy_4	10,2	„
K_2HgCy_4	10,2	„
$KAgCy_2$	4,3	trübe, grau
K_2ZnCy_4	4,6	rot
KCn	12,2	„
KNO_3	4,5	„
$NaPO_3$	38	„

* A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **23**, 226, 1907.

** A. Güntherschulze, ebenda **65**, 223, 1921.

geteilt. Sie wurde dadurch erhalten, daß die Formierung mit 2 mA/cm² jedes Mal bis 180 Volt durchgeführt und die erreichte Farbe beobachtet wurde. Die Tabelle zeigt, daß die Dicke der wirksamen Schicht in der Tat vom Elektrolyten ganz unabhängig ist, obwohl bei den benutzten Elektrolyten die Formierungsdauer zwischen 4,2 Minuten und 72 Minuten schwankte.

Die einzige Ausnahme, $KAgCy_2$, findet ihre Erklärung in der anodischen Abscheidung von Silberoxyd. Diese Unabhängigkeit vom Elektrolyten ist nur durch die Annahme zu erklären, daß die wirksame Schicht stets vom gleichen Material, und zwar Ta_2O_5, besteht.

Zu Annahme 2: Dafür, daß die Ta_2O_5-Schicht nicht porös ist, spricht erstens, daß die Interferenzfarben bei hochglanzpolierter Ta-Oberfläche sehr rein sind und zweitens, daß sie sich beim Spülen und Trocknen der Schicht bei 300° C nicht im geringsten ändern. Drittens war eingangs angegeben worden, daß bei Formierung bis 180 Volt 124 cm² Ta-Oberfläche 4,35 mg Sauerstoff aufnehmen. Die zu 180 Volt gehörige Dicke $\delta\sqrt{\varepsilon}$ der Ta_2O_5-Schicht war zu 770 mμ angegeben. Das gibt mit $\varepsilon = 11{,}6$ $\delta = 226$ mμ. Bei dieser Dicke einer massiven Ta_2O_5-Schicht enthalten 124 cm $q = 124 \cdot 0{,}226 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{90}{453} \cdot d$ g Sauerstoff, wenn d die Dichte des Ta_2O_5 ist. Über diese gehen die Angaben auseinander. Die Dichte des von der Firma Siemens & Halske zur Verfügung gestellten Ta_2O_5-Pulvers wurde zu 7,44 bestimmt. Im Landolt-Börnstein findet sich die Angabe, daß die Dichte zwischen 7,91 und 8,62 liegt. Hiernach würde sich ergeben:

d	7,44	7,91	8,62
q	4,14	4,41	4,80 mg

Die seinerzeit ermittelte Gewichtszunahme von 4,35 mg liegt innerhalb dieser Werte.

Damit dürfte genügend sichergestellt sein, daß es sich bei der Ventilwirkung des Ta um die Strömung in einer kompakten, nicht porösen Schicht von Ta_2O_5 handelt. Die Erklärung der Erscheinungen durch eine Gasschicht ist damit hinfällig.

Die bisher in keinem Falle gelungene Ermittlung der Dielektrizitätskonstante setzt uns nun in die Lage, die wahre Dicke der Schicht als Funktion der Spannung und damit die in ihr herrschende Feldstärke anzugeben. Bis etwa 150 Volt Formierungsspannung sind Schichtdicke und Formierungsspannung einander proportional, die Feldstärke in der Schicht also konstant. Streng genommen läßt sich nicht von einer Feldstärke, sondern nur von der Beziehung zwischen Feldstärke und Stromdichte

reden. Diese Beziehung ist in der folgenden Tabelle 4 und in der Fig. 4 für eine Formierungsspannung von 100 Volt und eine Schichtdicke von 82 mμ angegeben.

Tabelle 4.

Spannung Volt	Stromdichte Amp./cm^2	Feldstärke Volt/cm
5,0	$0{,}89 \cdot 10^{-7}$	$0{,}61 \cdot 10^6$
10,0	1,64	1,22
20,0	3,16	2,44
40,0	6,3	4,88
60,0	10,39	7,32
80,0	18,15	9,76
100,0	52,05	12,20
110,0	516,4	13,41
120,0	4917	14,63
130,0	32740	15,85

Sie zeigt, daß bis zu einer Feldstärke von etwa 7 Millionen Volt/cm Stromdichte und Feldstärke einander proportional sind, der Widerstand

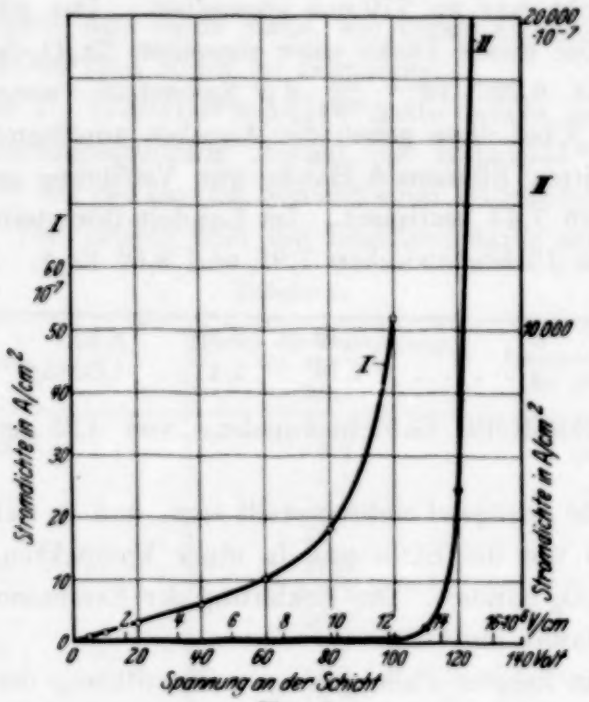


Fig. 4.

also konstant ist, und zwar ergibt sich für dieses Gebiet ein spezifischer Widerstand von $7{,}5 \cdot 10^{12}$ Ohm, cm. Oberhalb dieser Feldstärke beginnt der Strom beschleunigt zu steigen. Oberhalb der Formierungsspannung von 100 Volt wird dieser Stromanstieg außerordentlich stark. Jedoch erfolgt er nicht momentan, sondern mit einer gewissen nach Sekunden

rechnenden Verzögerung. Da nun die Oxydschicht nur mit Hilfe dieses Stromes wachsen kann, ergibt sich, daß sie bei gegebener Formierungsspannung einem praktischen konstanten Endwert der Dicke zustrebt, weil nach Fig. 4 mit zunehmender Dicke, also bei konstanter Spannung abnehmender Feldstärke in ihr die Stromdichte außerordentlich stark abnimmt. Bei der der Fig. 4 zugrunde liegenden Dicke von 82 mμ beträgt die Stromdichte noch $52 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm^2, so daß die Dicke der Schicht nur noch außerordentlich langsam zunehmen kann. Würde sie auf 100 mμ zunehmen, so würde dadurch die Stromdichte auf $20 \cdot 10^{-7}$ Amp/cm^2 sinken, die weitere Zunahme also noch viel mehr verzögert werden. Es strebt also in der Tat die Dicke der wirksamen Schicht infolge der Gestalt der e—i-Kurve praktisch einem für jede Formierungsspannung charakteristischen Endwert zu, wenn auch dieser Endwert mit der Dauer der Formierung ganz langsam weiter steigt, also bei jahrelanger Formierung wesentlich höher liegt, als bei der Formierung mit der bei den Versuchen üblichen Zeitdauer.

Die Feldstärke von 12,2 Millionen Volt, die bei voller Formierungsspannung an der Oxydschicht liegt, bedingt einen hohen elektrostatischen Druck auf die Schicht. Er berechnet sich nach der Formel

$$P = \frac{C^2 \cdot V^2 \cdot 57{,}7}{\varepsilon} \text{ Atm.}$$

zu 7,77 Atm. Mit diesem Druck drücken also die Anionen des Elektrolyten auf die Oxydschicht. Wird die Schicht mit einer Formierungsstromdichte von 4 mA/cm^2 erzeugt, so beträgt die Feldstärke nach Tabelle 4 rund 16 Millionen Volt/cm und der elektrostatische Druck 1300 Atm. Unter diesem Druck bildet sich also bei der Formierung die Schicht.

Es ist gut, sich wenigstens vorläufig ein Bild von der Strömung in der Schicht zu machen. Da die Schicht bei der Formierung wächst, muß Sauerstoff durch sie hindurch zum Ta gelangen. Dieses ist auf zweierlei Weise möglich.

a) Das Gitter des Ta_2O_5 ist starr. Es vermag Sauerstoffionen zu lösen. Diese gelösten Sauerstoffionen wandern durch das Gitter zum Ta und verbinden sich dort mit dem Ta. Sie brauchen dazu die Feldstärke von 12 Millionen Volt/cm.

b) Das Gitter des Ta_2O_5 läßt sich als zwei ineinandergesteckte Gitter, ein positives Ta-Gitter und ein negatives O-Gitter, auffassen.

12 Millionen Volt/cm ist diejenige Spannung, bei der diese beiden Gitter sich merklich gegeneinander zu verschieben beginnen. Bewegung

ist relativ. Man kann die Bewegung so auffassen, daß das O-Gitter ruht und das Ta-Gitter sich durch das O-Gitter hindurch nach außen schiebt, außen die erforderlichen O-Atome bindet und dadurch die Oxydschicht wächst. Bei dieser Vorstellung kommt man um die schwierige Annahme einer Löslichkeit von O in Ta_2O_5, die bei hohen Formierungsströmen sehr groß sein müßte, herum. Die Annahme, daß die beiden Gitter bei 12 Millionen Volt/cm gegeneinander verschiebbar werden, findet der Größenordnung nach eine Stütze in einer Untersuchung von Rogowski* über die molekulare Zerreißfestigkeit des Steinsalzes.

Rogowski berechnet in dieser Untersuchung Zerreißfestigkeiten, die zwischen 300 und 50 Millionen Volt/cm liegen.

Der hier gefundene Wert von 12 Millionen Volt/cm, bei dem eine Verschiebung der Gitter gegeneinander beginnt, liegt diesen errechneten Werten schon recht nahe, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß wahrscheinlich die Gitterkräfte des Steinsalzkristalles wesentlich größer sind, als die des Ta_2O_5.

Obwohl diese Auffassung etwas Bestechendes hat, wird es doch voraussichtlich nötig sein, sie zu Gunsten einer völlig abweichenden aufzugeben, die von der elektrochemischen Seite des Vorgangs ausgeht. Sie sei hier kurz skizziert. An die Anode tritt bei der Elektrolyse das hydratisierte Anion, z. B. $(SO_4)^{=} . H_2O$ heran. Um diesem Anion seine Ladung zu nehmen, also für einen der beiden Vorgänge

$$\text{a)}\quad SO_4^{=} = SO_3 + O + 2\,\text{Elektronen} \rightarrow \text{Anode}$$

$$\text{oder b)}\quad SO_4^{=} = SO_3 + O^{=} \longrightarrow \text{Anode}$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

ist eine ganz bestimmte elektrostatische Kraft, also eine bestimmte Feldstärke nötig, deren Größe durch die Festigkeit der Bindung gegeben ist, bei der die Wasserdipole eine ganz entscheidende Rolle spielen. Diese Feldstärke ist, da es sich um atomare Dimensionen handelt, in Volt/cm ausgedrückt, außerordentlich groß. Diese Feldstärke muß bei einer Anode mit einer Ta_2O_5-Schicht, in der bewegliche Ladungen in der undurchlässigen Richtung nicht vorhanden sind, durch die ganze Schicht hindurch bestehen, um an der äußeren Grenze wirksam sein zu können.

Diese Feldstärke wird bei Entladung von Sauerstoff an einer gewöhnlichen unlöslichen Anode wie Pt durch Bruchteile eines Volts hervorgerufen, weil der Abstand der zu entladenden Anionen von der Anode von der Größenordnung eines Atomdurchmessers ist, während bei der Entladung

* W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **18**, 123, 1927.

an einer Ta_2O_5-Anode die zur Erzeugung dieser Feldstärke erforderliche Spannung proportional der Dicke der Ta_2O_5-Schicht ansteigen muß, weil die Feldstärke sich durch die ganze Ta_2O_5-Schicht hindurch erstrecken muß.

Diese zweite Auffassung erklärt eine Erscheinung, die bisher noch nicht erwähnt ist und die durch die Annahme der Gitterverschiebung als maßgebender Größe nicht erklärt werden kann. Die Feldstärke nämlich, bei der die Stromstärke stark zu steigen beginnt, ist zwar, wie angegeben, von der Art und Konzentration des Elektrolyten vollständig unabhängig, so lange verdünnte wässerige Lösungen untersucht werden. Sie nimmt aber sofert ab, wenn man zu hoch konzentrierten oder gar wasserfreien Elektrolyten übergeht. Beispielsweise beträgt sie in rauchender Schwefelsäure nur noch 61% und in einem geschmolzenen wasserfreien Gemisch von 65% KNO_3 + 35% $LiNO_3$ nur noch 45% von der in verdünnten wässerigen Lösungen, ohne daß ein Temperatureinfluß dabei eine Rolle spielt*. Spuren von Wasser treiben sie stark in die Höhe.

Das ist unerklärlich, wenn die beobachtete Feldstärke die zur Gitterverschiebung nötige ist, dagegen ohne weiteres zu erklären, wenn die Feldstärke zur Überwindung der Bindung der Ladungen in den Anionen nötig ist. Denn diese ist in wasserfreien Lösungen eine andere als in wässerigen. Hiernach wären die hohen Spannungen an einer Ventilanode in der undurchlässigen Richtung das ins Riesenhafte übersetzte Abscheidungspotential des Sauerstoffs.

Welche der skizzierten Deutungen richtig ist, kann nur durch gründliche weitere Versuche festgestellt werden.

Daß es bei den gewaltigen Feldstärken nicht zu einem Durchschlag der Ta_2O_5-Schicht kommt, liegt daran, daß die Formierung autostabil ist, d. h., sobald an irgendeiner Stelle der Schicht die Stromdichte zu wachsen beginnt, wächst auch die Oxydschichtdicke an dieser Stelle beschleunigt und senkt dadurch den Strom wieder.

Eines der interessantesten Probleme der elektrolytischen Ventile ist, daß diese Autostabilisierung bei einer ganz bestimmten, von der Art und Konzentration des Elektrolyten abhängigen Spannung zu versagen beginnt und Funkenspiel einsetzt. Darüber wird in einer der späteren Veröffentlichungen näher berichtet werden. Desgleichen über Einzelheiten der Strömung in der undurchlässigen Richtung. Es geht nämlich neben der Sauerstoffionenströmung eine Elektronenströmung her, die bei einigen Elektrolyten nur einige Prozent, in anderen den größten Teil

* A. Güntherschulze, ZS. f. Elektrochem. **18**, 22, 1912.

der Gesamtströmung ausmacht, was für die zuletzt gegebene Deutung spricht.

Tabelle 5.

Spannung Volt	Stromdichte Amp./cm²	Feldstärke Volt/cm
2,0	$1{,}793 \cdot 10^{-5}$	$0{,}163 \cdot 10^{6}$
3,0	2,46	0,244
4,0	3,27	0,325
6,0	4,67	0,488
8,0	7,0	0,65
10,0	8,18	0,813
12,0	11,46	0,976
15,0	15,55	1,22
20,0	31,9	1,63
25,0	63,2	2,031
30,0	491,0	2,438

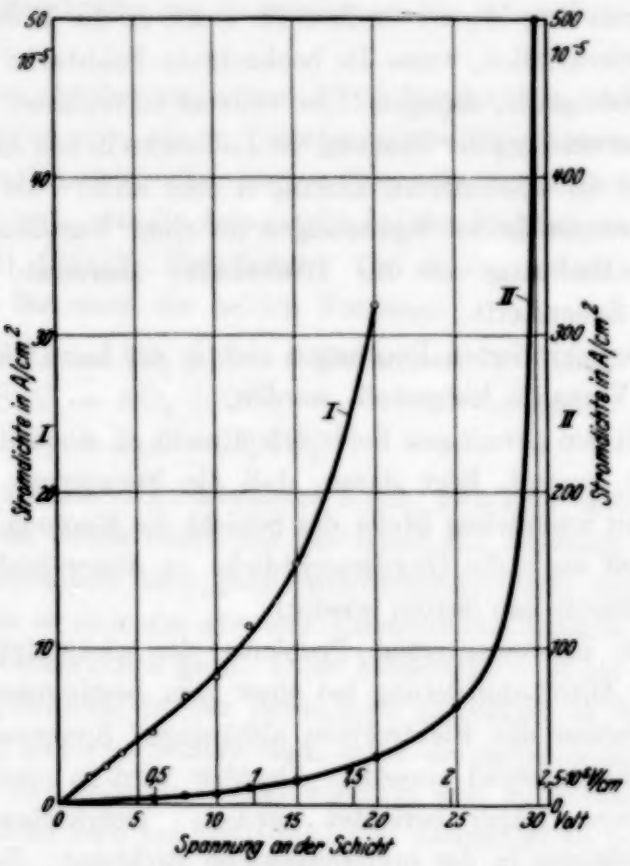


Fig. 5.

Tabelle 5 und Fig. 5 zeigen die Stromspannungskurve einer bis 140 Volt formierten Schicht einer Dicke von 123 mμ bei Umkehrung der Stromrichtung, also in dem sogenannten durchlässigen Gebiet. Sie zeigen, daß

auch hier anfangs Stromdichte und Feldstärke einander proportional sind. Der konstante spezifische Widerstand in diesem Gebiet berechnet sich zu $9{,}8 \cdot 10^{-9}$ Ohm, cm, beträgt also $1{,}3\,^0/_{00}$ von dem der undurchlässigen Richtung. Genau wie in der undurchlässigen Richtung bei der Feldstärke von 12 Millionen Volt/cm die Stromdichte stark zu steigen beginnt, beginnt sie hier bei der Feldstärke von 2,5 Millionen Volt/cm, wie Fig. 5 zeigt. Auch dieses Steigen braucht einige Zeit. Stellt man dafür nur sehr kurze Zeit zur Verfügung wie bei Wechselstrom, so liegt die Durchlässigkeit bei etwas höheren Werten, bei Spannungen von etwa 40 Volt statt den hier gefundenen 30 Volt*. In dieser, der „durchlässigen" Stromrichtung, ist reine Elektronenströmung anzunehmen, da durch die in dieser Richtung bei Wechselstromgleichrichtung fließenden, im Vergleich zu den Formierungsströmen außerordentlich großen Strömen die Ta_2O_5-Schicht in keiner Weise verändert wird.

* A. Güntherschulze, Ann. d. Phys. **41**, 593, 1913.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrucken.

II. Ag, Al, K, Na, Hg in H_2, N_2, Hg und Edelgasen.

Von **A. Güntherschulze** und **F. Keller** in Dresden.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931.)

Die in der ersten Arbeit angegebene Methode wurde erweitert und erneut einer Kritik unterworfen, die ihre Brauchbarkeit zeigte. Die Versuche ergaben: 1. Bei Wasserstoff und Stickstoff steigt die Stoßausbeute deutlich mit der Gasbeladung der Kathode, bei den Edelgasen ist sie davon unabhängig. 2. Die Stoßausbeute nimmt oberhalb von 1000 Volt nur noch wenig mit der Stoßenergie zu. 3. Die Zahl der von einem stoßenden Ion abgelösten Elektronen ist bei 3000 Volt bedeutend kleiner, als die durch die gleichzeitige Kathodenzerstäubung verdampften Atome. Sie bleibt mit wenigen Ausnahmen unter 1. 4. Im allgemeinen (aber nicht immer) ist sie um so größer, je geringer die Masse des stoßenden Ions ist. 5. Eine klare Abhängigkeit von der Ablösearbeit φ der Elektronen ist nicht zu erkennen. Beispielsweise ist die Stoßausbeute bei Ag und Al gleich groß, bei K und Na nicht viel größer.

In einer vorhergehenden Veröffentlichung hat der eine* von uns mit Hilfe einer thermischen Methode ermittelt, wieviel Elektronen durch den Stoß positiver Ionen auf eine Kupferkathode in Abhängigkeit von Spannung und Gasart abgelöst werden. Die Versuche mußten damals wegen der Übersiedlung nach Dresden vorläufig abgeschlossen werden und wurden dann in Dresden fortgesetzt.

Die Methode. Die Methode war anfänglich in jeder Hinsicht die gleiche wie bei den ersten Versuchen. Als Entladungsgefäß wurde das in Fig. 1 nochmals wiedergegebene Rohr benutzt. Aus einer mit Hilfe der Glühkathode K zwischen K und A betriebenen Hauptentladung von einem bis einigen Ampere wurden die erforderlichen Kationen herausgezogen und gegen die hohle Kupferkathode Cu beschleunigt. Vor ihrem unteren Teil bildete sich infolgedessen ein Langmuirscher Dunkelraum aus. Die an die Kupferkathode abgegebene Wärme wurde durch die Erwärmung von abgemessenen Mengen hineingefüllten Eiswassers ermittelt. Das ganze Rohr befand sich bei den ersten Versuchen in einem Wasserbade.

* A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **62**, 600, 1930.

Genau die gleiche Anordnung wurde bei Messungen an einem Silberrohr und einem Al-Rohr statt des Cu-Rohres benutzt. Dann entstand der Wunsch, mit Na- und K-Kathoden zu arbeiten. Dazu wurden mehrere Kubikzentimeter Na oder K in eine Kugel gebracht, die seitlich an die rechts in Fig. 1 sichtbare Pumpleitung oben angeblasen war. Nachdem das ganze Rohr vollständig entgast war, wurde die Kugel mit dem Alkali langsam erhitzt und schließlich das Alkali durch den Pumpstutzen in das Rohr hineindestilliert. Dann wurde das Kupferrohr mit Eis gefüllt und das Palminbad, in dem sich das Rohr in diesem Falle statt des Wasserbades

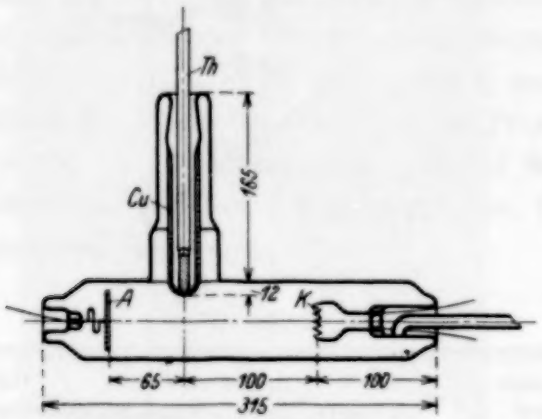


Fig. 1.

befand, längere Zeit auf 200° C unter dauerndem weiteren Pumpen erhitzt. Es destillierte dann das gesamte Alkali auf die Kupferkathode und bedeckte sie mit schön silberweißer, unten ein bis mehrere Millimeter dicken Schicht.

Ein Mangel des Rohres der Fig. 1 war, daß der sich bei geringer Ionenstromdichte und leichten Gasen, wie He, vor der Cu-Kathode ausbildende Langmuirsche Dunkelraum so dick war, daß er die Hauptentladung zum Erlöschen brachte, die Versuche also nicht bis zu den gewünschten Spannungen durchführbar waren.

Deshalb wurden für die dritte Versuchsgruppe sehr große Glaskugeln aus Molybdänglas von 33 Liter Inhalt benutzt, die von der Firma Schott vor etwa 10 Jahren für andere Versuche hergestellt waren. Die gewählte Anordnung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Als Glühkathode diente ein Streifen aus dünnem Nickelband, der mit BaO-Masse bestrichen war und das als Meßkathode dienende Rohr Cu halbkreisförmig umgab. A_1, A_2, A_3 waren die Anoden der Hauptentladung. Die zu untersuchenden Metallrohre wurden mit Picein oben in die Kugel eingekittet, wobei durch Überfanggläser dafür gesorgt wurde, daß keine Elektronen oder Ionen zum Picein gelangen konnten. Die Dichtung bewährte sich sehr gut. Nach einigen

Tagen fortgesetzten Spülens mit dem betreffenden Edelgas unter gleichzeitiger kräftiger Gasentladung gelang es, die großen Kugeln hinreichend frei von Fremdgasen zu bekommen. In der Pumpleitung befand sich stets eine Falle mit flüssiger Luft. Eine Kühlung der Gefäße war bei ihrer Größe nicht nötig. Ihre Temperaturen erhöhten sich nicht merklich. Die Zerstäubung der Rohre war sehr stark. Am stärksten bei Al, in den Edelgasen Ar

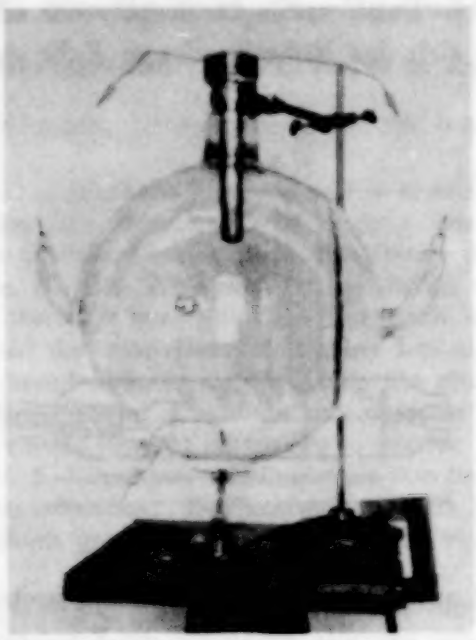


Fig. 2.

und Ne, bei dem sich die ganze Kugel von 5000 cm^2 Oberfläche so stark mit zerstäubtem Al bedeckte, daß sie undurchsichtig wurde.

Kritik der Methode. Die Brauchbarkeit der Methode wurde erneut einer Prüfung unterworfen. Der Haupteinwand gegen sie, daß im Langmuirschen Dunkelraum noch Zusammenstöße zwischen den beschleunigten Kationen und den Gasmolekeln vorkommen und infolgedessen die Kationen nicht mit der vollen, der anliegenden Spannung entsprechenden Geschwindigkeit an der Meßkathode ankommen, zu wenig Energie an sie abgeben und dadurch eine Elektronenemission vortäuschen, die in Wirklichkeit nicht vorhanden ist, wurde bereits in der ersten Arbeit durch eine einfache Überlegung entkräftet. Insbesondere sei hier auf die Untersuchung von J. Runge* hingewiesen. Es schien jedoch gut, diesen Einwand auch experimentell zu widerlegen. Dazu wurden folgende Versuche ausgeführt:

* I. Runge, ZS. f. Phys. **61**, 174, 1930.

Im Anschluß an eine frühere Untersuchung von Güntherschulze* wurde in der großen Kugel zunächst eine hochanomale Glimmentladung an Kupfer in Argon ohne fremde Ionenerzeugung durch eine Glühkathode benutzt. Variiert wurde der Gasdruck und damit die Dicke des Fallraumes, die Gasbeladung der Kathode und die Stromdichte. Konstant war der Kathodenfall und die Zahl der freien Weglängen des Fallraumes, da die Dicke des Fallraumes bei konstanter Spannung dem Druck umgekehrt proportional ist.

Sodann wurde der Druck noch weiter verringert und die Glühkathode eingeschaltet, so daß an die Stelle des Kathodenfallraumes der Glimmentladung der viel kürzere Langmuirsche Dunkelraum trat. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1. In dieser bedeutet Q den an die Kathode abgegebenen Bruchteil der Gesamtenergie $U_k \cdot i_k$ in Prozenten, wobei U_k der Kathodenfall und i_k die Gesamtstromstärke an der Kathode ist. Q ist also der Kationenstrom in Prozenten des Gesamtstroms, $100 - Q$ demnach der Strom der abgelösten Elektronen.

Tabelle 1.

p 10^{-3} mm Hg	i_k/F Stromdichte mA/cm²	Dunkelraumdicke cm	Freie Weglänge cm	Zahl der freien Weglängen	Q %
a) Kupfer—Argon — reine Glimmentladung — $U_k = 3000$ Volt.					
113	1,50	1,00	0,054	18,4	61,3
94	0,936	1,20	0,065	18,4	60,1
75	0,581	1,51	0,082	18,4	60,2
46	0,286	2,46	0,133	18,4	57,1
38	0,179	2,97	0,162	18,4	59,2
b) Kupfer—Argon — mit Glühkathode — $U_k = 3000$ Volt.					
25	0,241	2,31	0,246	9,4	61,2
23	0,656	1,61	0,261	5,7	62,3

Die Tabelle 1 zeigt folgendes:

a) Bei Kupfer in Argon ist die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen von der Gasbeladung der Kathode innerhalb der gewählten Drucke von 0,113 bis 0,038 mm Hg unabhängig, eine Erscheinung, die sich leicht daraus erklärt, daß Argon keine wesentliche Gasbeladung bildet.

b) Bei Verringerung der Zahl der freien Weglängen im Fallraum von 18,4 auf 5,7 ändert sich die Stoßausbeute der positiven Ionen nicht merklich.

Versuche bei wesentlich geringeren Fallraumdicken von 2,61 bis 0,33 freien Weglängen enthält Tabelle 2. Hier scheint ein geringfügiger Gang

* A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 37, 868, 1926.

Tabelle 2.

p 10^{-3} mm Hg	i_k/F Stromdichte mA/cm²	Dunkelraumdicke cm	Freie Weglänge cm	Zahl der freien Weglängen	Q %
Aluminium—Argon — mit Glühkathode — $U_k = 2260$ Volt.					
15,0	0,809	1,07	0,41	2,6	83,8
8,8	0,647	1,20	0,70	1,7	85,3
4,5	0,720	1,09	1,37	0,8	87,1
1,9	0,618	1,23	3,20	0,4	88,6
1,6	0,600	1,24	3,74	0,3	88,8

in der Stoßausbeute vorzuliegen. Doch dürfte er in Unsicherheiten der Versuche seine Ursache haben; denn erstens ist bei so wenigen Zusammenstößen eine Abhängigkeit von der Zahl der Zusammenstöße, die nach Tabelle 1 selbst bei mehreren Zusammenstößen nicht merklich war, theoretisch ganz unwahrscheinlich, zweitens ist in der folgenden Tabelle 3,

Tabelle 3.

p 10^{-3} mm Hg	i_k/F Stromdichte mA/cm²	Dunkelraumdicke cm	Freie Weglänge cm	Zahl der freien Weglängen	Q %
Aluminium—Neon — mit Glühkathode — $U_k = 2500$ Volt.					
27,0	1,143	1,15	0,45	2,6	65,0
17,4	1,000	1,23	0,70	1,8	63,4
12,8	1,250	1,10	0,95	1,2	65,2
12,1	0,804	1,38	1,01	1,4	66,9
10,0	1,143	1,15	1,22	1,0	64,5

die mit Al in Neon unter ähnlichen Verhältnissen bei Weglängenzahlen von 2,6 bis 1,0 aufgenommen wurde, kein Gang vorhanden.

Es zeigt sich also, daß die Methode bei den im folgenden angewandten wenigen Zusammenstößen richtige Werte für die Stoßausbeute gibt.

Einfluß der Gasbeladung der Kathode bei mehratomigen Gasen. In der Literatur ist wiederholt auf den Einfluß der Gasbeladung der Kathode auf die Elektronenablösung hingewiesen*. Wird, wie es von verschiedenen Forschern geschehen ist, mit Ionenströmen von 10^{-9} A gearbeitet, so ist es leicht möglich, daß die Kathode eine völlig andere Gasbeladung hat, als dem jeweiligen angewandten Gasdruck entspricht. Es wird deshalb als ein Vorzug unserer Methode angesehen, daß bei ihr die Kationenstromdichte so groß ist, daß stets eine kräftige Kathodenzerstäubung vorhanden

* Siehe R. Bär, Handbuch der Physik von Geiger u. Scheel, Bd. XIV, S. 217, 1927.

ist, so daß eine stets erneuerte Oberfläche dem Kationenbombardement ausgesetzt ist, deren Gasbeladung infolgedessen nur durch den jeweiligen Gasdruck und die Entladungsbedingungen bestimmt, also definiert ist.

Die Versuche über den Einfluß der Gasbeladung bei mehratomigen Gasen wurden in einer der großen Kugeln durchgeführt. Es wurde dazu eine gewöhnliche hochanomale Glimmentladung ohne besondere Ionenerzeugung durch eine Glühkathode benutzt. Bei diesen Versuchen wurde die von den abgelösten Elektronen von der Kathode weg in den Entladungs-

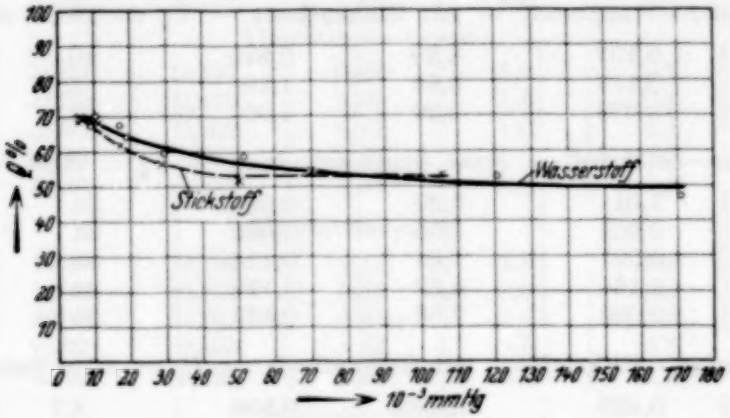


Fig. 3. Kupfer.

raum transportierte Energie von den Gefäßwänden aufgenommen. Hiernach hätte um so mehr Energie an die Gefäßwand kommen sollen, je geringer der Gasdruck war, denn um so dicker und damit den Gefäßwänden um so näher war der Fallraum der Glimmentladung. Der von der Kathode aufgenommene Teil der Entladungsenergie hätte also mit abnehmendem Gasdruck sinken sollen.

Tabelle 4 und Fig. 3 zeigen, daß sich H_2 und N_2 ganz anders verhalten wie Argon in Tabelle 1. Mit abnehmendem Gasdruck nimmt die auf die Kathode gelangende Energie bei H_2 und N_2 zu.

Diese Zunahme muß durchaus darauf geschoben werden, daß die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei beiden Gasen mit der Gasbeladung der Kathode ansteigt, denn die Gasbeladung steigt mit dem Gasdruck.

Die Messungen. Sämtliche mitgeteilten Werte sind Mittel aus mehreren voneinander unabhängigen Meßreihen, bei denen der Gasdruck, ferner (innerhalb enger Grenzen) die Stromdichte variiert und vielfach auch das Kathodenmaterial erneuert wurde. So wurde beispielsweise bei Na und K das bei den Versuchen sehr stark zerstäubende Metall nach Schluß der

Tabelle 4.

p 10^{-3} mm Hg	i_k/F Stromdichte mA/cm²	Dunkelraum-dicke cm	Freie Weglänge cm	Zahl der freien Weglängen	Q %
Kupfer—Wasserstoff — reine Glimmentladung — $U_k = 3000$ Volt.					
171	1,63	1,81	0,064	28	47,0
121	0,884	2,57	0,090	28	52,7
52,0	0,214	5,96	0,209	28	58,2
29,5	0,121	10,5	0,368	28	59,4
19,2	0,056	16,1	0,566	28	64,0
Kupfer—Wasserstoff — mit Glühkathode — $U_k = 3000$ Volt.					
17,4	0,207	6,50	0,625	10	67,2
9,1	0,588	3,89	1,19	3,3	67,5
10,4	0,873	3,20	1,05	3,1	69,8
Kupfer—Stickstoff — reine Glimmentladung — $U_k = 3000$ Volt.					
105,5	1,01	1,30	0,055	24	53,7
70,5	0,621	1,95	0,082	24	54,2
51,0	0,391	2,69	0,114	24	52,2
29,2	0,164	4,69	0,198	24	56,4
17,4	0,099	7,88	0,533	24	61,8
Kupfer—Stickstoff — mit Glühkathode — $U_k = 3000$ Volt.					
11,4	0,420	2,390	0,508	4,7	68,4
5,6	0,563	2,081	1,19	2,1	68,1

Versuchsreihe wieder auf die Kathode destilliert. Daß die Rückdestillierung vollständig möglich war, bewies, daß bis Schluß der Versuche nirgends Kupfer frei gelegen hatte, denn sonst wäre es ebenfalls zerstäubt worden

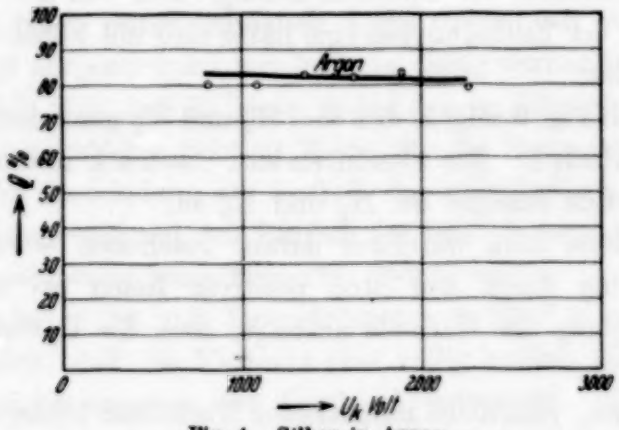


Fig. 4. Silber in Argon.

und wäre bei der Rückdestillierung der Alkalien auf der Glaswand geblieben. Al und Cu wurden sowohl nach der alten Methode als auch in den großen Kugeln untersucht. Bei Verwendung von Quecksilber als Gas wurde die

Tabelle 5.

p 10^{-3} mm Hg	U_k Spannung Volt	i_k/F Stromdichte mA/cm²	Dunkelraum-dicke cm	Freie Weglänge cm	Zahl der freien Weglängen	Q %
			Silber—Argon.			
4,47	815	0,450	0,66	1,7	0,4	80,2
4,92	1085	0,467	0,82	1,5	0,5	80,2
5,15	1355	0,333	1,14	1,5	0,8	83,0
3,24	1625	0,333	1,71	2,3	0,7	82,3
3,45	1895	0,300	2,38	2,2	1,1	83,7
4,05	2260	0,482	1,94	1,9	1,1	79,4
			Aluminium—Argon.			
5,22	1000	0,392	0,85	1,2	0,7	86,3
5,00	1500	0,519	1,01	1,3	0,8	86,3
5,94	2000	0,563	1,17	1,0	1,1	86,3
5,94	2500	0,658	1,28	1,0	1,2	83,4
5,19	3000	0,622	1,55	1,3	1,3	81,7
			Aluminium—Neon.			
7,6	1000	0,250	1,24	1,8	0,8	73,6
14,2	1500	0,221	1,82	0,9	2,1	74,1
12,8	2000	0,301	4,63	1,1	3,8	67,4
10,4	2500	0,460	1,91	1,6	1,5	63,2
9,0	3000	0,625	1,82	3,2	1,2	58,9
			Natrium—Argon.			
4,79	500	0,319	0,553	1,3	0,4	84,9
4,65	1000	0,378	0,850	1,4	0,7	84,0
3,63	1500	0,483	1,02	1,7	0,6	83,2
3,63	2000	0,455	1,31	1,7	0,8	82,3
4,05	2500	0,466	1,53	1,5	1,0	80,4
3,63	3000	0,484	1,71	1,7	1,0	78,5
3,63	3600	0,575	1,80	1,7	1,1	73,6
			Natrium—Neon.			
17,7	500	0,207	0,83	0,7	1,2	70,4
17,7	1000	0,379	0,99	0,7	1,4	66,3
15,4	1500	0,518	1,21	0,8	1,5	65,8
16,2	2000	0,569	1,41	0,8	1,9	64,2
16,0	2500	0,673	1,54	0,8	2,0	62,2
16,2	3000	0,695	1,74	0,8	2,3	60,0
			Natrium—Helium.			
20,5	500	1,00	0,31	0,6	0,5	76,8
20,0	1000	1,00	0,86	0,6	1,4	73,8
20,2	1500	1,25	1,28	0,6	2,1	75,1
20,9	2000	1,33	1,83	0,6	2,8	77,3
20,0	2500	1,50	2,28	0,6	3,7	73,8
			Kalium—Argon.			
3,75	500	0,281	0,59	1,7	0,4	83,4
3,75	1000	0,367	0,86	1,7	0,5	76,1
3,75	1500	0,442	1,07	1,7	0,7	73,9
3,75	2000	0,484	1,27	1,7	0,8	72,1
3,57	2500	0,500	1,47	1,8	0,9	71,3
3,57	3000	0,500	1,68	1,8	1,0	69,0

p 10^{-3} mm Hg	U_k Spannung Volt	i_k/F Stromdichte mA/cm²	Dunkelraum-dicke cm	Freie Weglänge cm	Zahl der freien Weglängen	Q %
			Kalium—Neon.			
13,4	1000	0,300	1,14	0,9	1,2	76,3
13,4	1500	0,359	1,42	0,9	1,6	72,8
13,2	2000	0,400	1,67	0,9	1,8	70,8
13,2	2500	0,500	1,25	0,9	1,9	68,5
12,2	3000	0,600	1,83	1,0	1,8	69,0
			Kalium—Helium.			
16,2	1000	0,937	0,93	0,8	1,2	55,9
18,3	1500	1,17	1,36	0,7	2,0	55,1
18,7	2000	1,42	1,73	0,7	2,6	54,7
18,7	2500	1,33	2,56	0,7	3,9	53,1
18,3	3000	1,67	2,69	0,7	4,0	47,7
			Kupfer—Wasserstoff.			
5,42	1000	0,192	2,99	2,0	1,5	88,5
8,78	1500	0,193	4,04	1,2	3,3	79,2
3,62	2000	0,353	3,71	3,0	1,2	73,6
3,82	2500	0,406	4,09	2,8	1,4	68,8
4,47	3000	0,488	4,28	2,4	1,8	67,6
			Kupfer—Stickstoff.			
5,88	1000	0,266	1,31	1,0	1,3	78,0
3,95	1500	0,286	1,73	1,5	1,2	79,3
5,32	2000	0,285	2,20	1,1	2,0	75,1
10,09	2500	0,359	2,26	0,6	4,0	71,0
3,6	3000	0,640	1,94	1,6	1,2	65,4
			Quecksilber—Quecksilberdampf.			
3,0	1000	0,055	0,52	0,8	0,7	86,9
3,0	1500	0,065	0,65	0,8	0,8	85,7
3,0	2000	0,072	0,76	0,8	1,0	82,9
3,0	2500	0,094	0,80	0,8	1,0	83,2
3,0	3000	0,102	0,88	0,8	1,1	85,8

Kupferkathode vorher kräftig vernickelt. Sie bedeckte sich stets so stark mit Quecksilber, daß eine Quecksilberkathode vorlag.

Ergänzend sei noch erwähnt, daß bei dem ersten Versuch mit K die Glühkathode des Rohres erst ausgeglüht und das Rohr erst ausgeheizt wurde, nachdem schon das K eingefüllt worden war. Infolgedessen konnte sich Kaliumhydrid bilden. Dieses so verunreinigte Kalium ergab eine ganz außergewöhnlich große Stoßausbeute. Sie ist in Fig. 10 wiedergegeben. Hier löst bei 2500 Volt ein stoßendes Ion zwei Elektronen ab.

Aus den Tabellen und Kurven lassen sich folgende Zusammenhänge ableiten:

1. Die Stoßausbeute der positiven Ionen nimmt oberhalb von Energien von 1000 Volt nur noch wenig mit der Stoßenergie zu. Sie verhält sich ganz anders wie die durch den gleichen Vorgang hervorgerufene Kathodenzerstäubung, die annähernd proportional mit der Stoßenergie ansteigt.

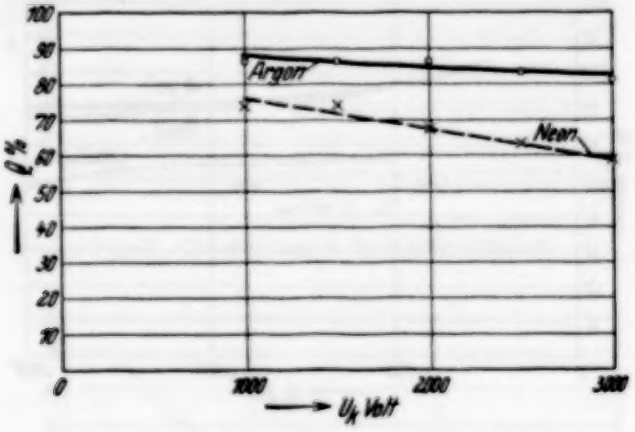


Fig. 5. Aluminium in Argon und Neon.

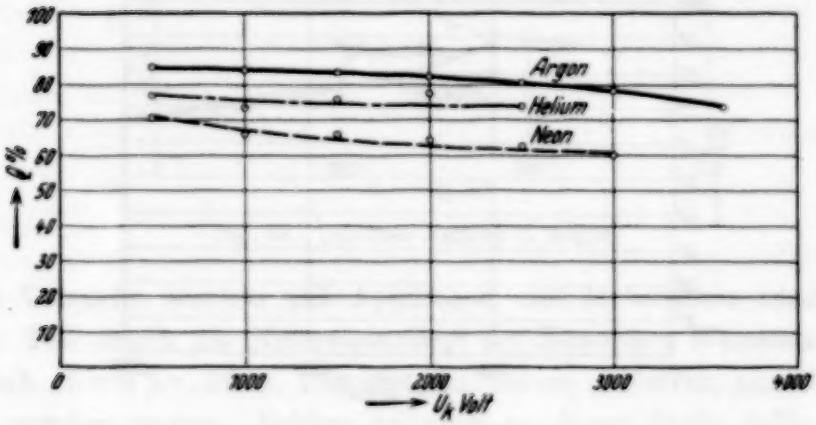


Fig. 6. Natrium.

2. Die Zahl der von einem stoßenden Ion abgelösten Elektronen ist bei 3000 Volt bedeutend kleiner als die der verdampften Atome. Beispielsweise ist für Kupfer in Argon das Verhältnis rund 1 : 20.

3. Die Stoßausbeute ist im allgemeinen um so größer, je geringer bei gleicher Stoßenergie die Masse des stoßenden Ions ist. He hat im allgemeinen die größte, Hg die kleinste Stoßausbeute. Doch tritt diese Gesetzmäßigkeit nicht immer klar hervor.

4. Während für die thermische und die lichtelektrische Elektronenablösung die Ablösearbeit φ der Metalle maßgebend ist, tritt diese Größe bei den hohen Energien von 1000 bis 3000 Volt nicht klar erkennbar hervor. Beispielsweise ist bei Silber und Aluminium die Stoßausbeute annähernd gleich. Auch bei K und Na ist sie durchaus nicht in dem Maße größer, als es der geringen Ablösearbeit dieser Metalle entsprechen würde. Es liegen bei

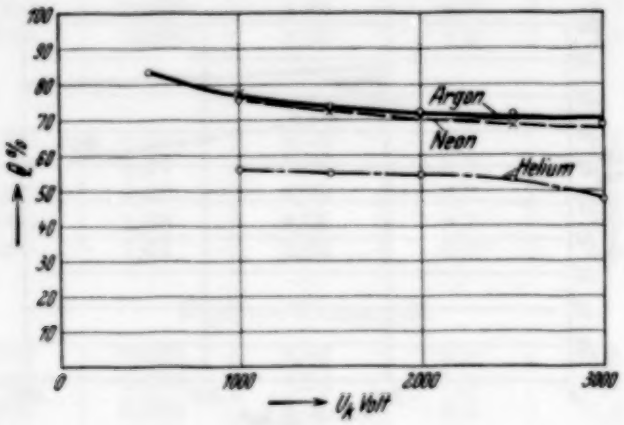


Fig. 7. Kalium.

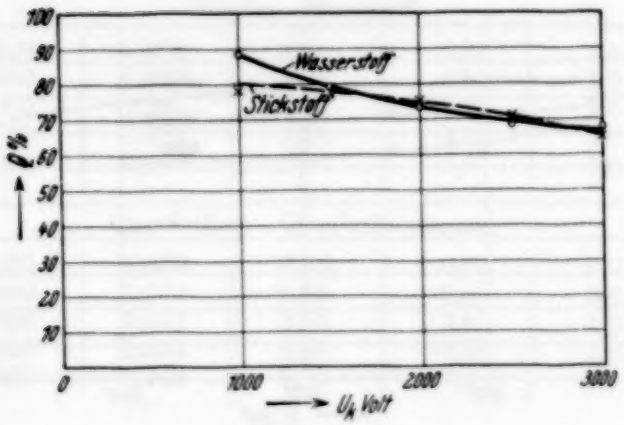


Fig. 8. Kupfer.

den großen Stoßenergien also ganz andere Verhältnisse vor, als bei den geringen, wie sie bei der normalen Glimmentladung vorkommen, denn der normale Kathodenfall ist der Ablösearbeit φ der Kathode direkt proportional.

Welche Vorgänge sich bei dem Aufprall eines Ions mit der 3000 Volt entsprechenden Energie abspielen, läßt sich nur schwer vorstellen. Die Arbeit, die nötig ist, um ein Elektron der innersten Schale bei Na abzulösen, entspricht rund 1000 Volt, d. h., die auf ein Na-Atom konzentrierte Auf-

prallenergie von 3000 Volt reicht fast aus, um ihm sämtliche Elektronen wegzunehmen.

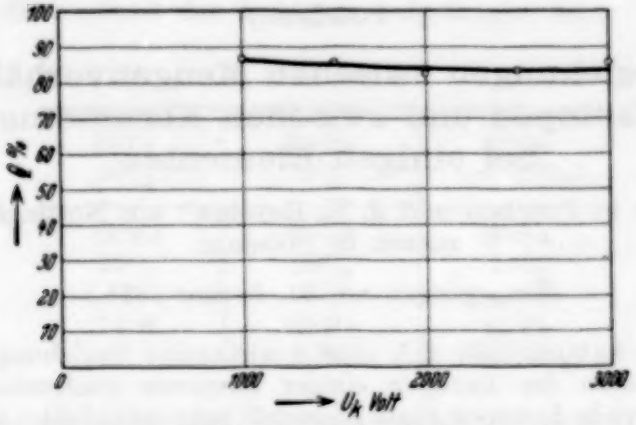


Fig. 9. Quecksilber in Quecksilberdampf.

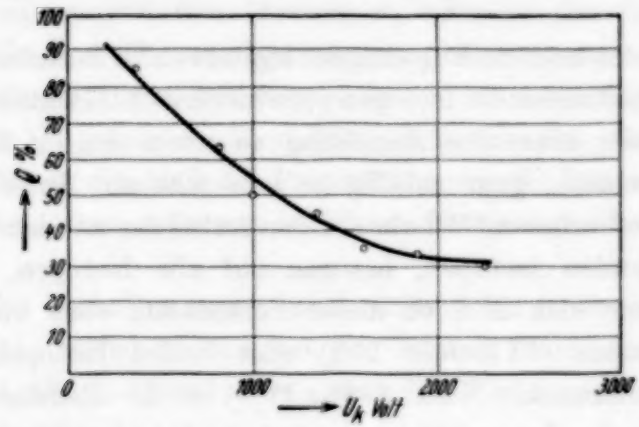


Fig. 10. Unreines Kalium in Argon.

Die Versuche wurden mit Apparaten und Materialien durchgeführt, die zum Teil durch die *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft*, zum Teil durch *Herrn Dr. Mey, Direktor der Osram-A-Fabrik*, zur Verfügung gestellt worden waren. Beiden sei auch an dieser Stelle dafür vielmals gedankt.

(Mitteilung aus dem Einstein-Institut, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

Über Beziehungen zwischen Mengenverhältnissen der Isotopen und zwischen Kernmomenten bei einigen Elementen.

Von **H. Schüler** in Potsdam und **J. E. Keyston*** aus Nottingham (England), zurzeit in Potsdam.

(Eingegangen am 31. Januar 1931.)

Aus Messungen Astons läßt sich eine quantitative Beziehung zwischen den Mengenverhältnissen der Isotopen einiger Elemente nachweisen, wenn man gerade und ungerade Isotopen eines Elements zusammenfaßt. Diese Gruppenteilung, innerhalb eines Elements mit den Kernmomenten in Verbindung gebracht, ergibt eine Beziehung zwischen Kernmomenten und Isotopen.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, irgendwelche Beziehungen zwischen den Mengenverhältnissen der Isotopen verschiedener Elemente aufzufinden**. Wir möchten hier über eine Beziehung zwischen einigen Elementen berichten, die uns nicht ganz zufällig zu sein scheint. In einer früheren Arbeit haben die Verfasser*** beim Cd den Anteil der mit dem Kernmoment $i = {}^1/_2$ auftretenden Isotopen, bezogen auf alle Isotopen, zu 23% bestimmt. Es fragt sich nun, ob dieser Prozentsatz *einer* von den beiden ungeraden Isotopen (113 oder 111) oder *beiden* Isotopen gemeinsam (113 + 111) zukommt. Nach Aston**** ist die Reihenfolge der Isotopen nach fallenden Intensitäten geordnet, 114, 112, 110, 113, 111, 116. Daraus folgt, daß es unmöglich ist, eine ungerade Isotope allein mit dem Gewicht von 23% anzusetzen, denn die nach den Angaben Astons sicherlich zu schwache Steigerung 113 = 23%, 110 = 25%, 112 = 27%, 114 = 29% ergibt bereits ohne Berücksichtigung von 111 und 116 über 100%. Es muß also 23% der Anteil der Isotopen 113 + 111 sein. Dieser Befund ist deswegen von Bedeutung, weil er zeigt, daß beim Cd für die Kerne von der Protonenzahl $4n + 1$ und der Protonenzahl $4n + 3$ das gleiche Kernmoment $i = {}^1/_2$ in Frage kommt.

Dem Vergleich der Summe der ungeradzahligen Isotopen mit der Gesamtzahl der Isotopen scheint nun ein gewisser Sinn zugrunde zu liegen,

---

* London University Travelling Student.

** F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 309, 1931.

*** H. Schüler u. J. E. Keyston, ZS. f. Phys. **67**, 433, 1931.

**** F. W. Aston, Nature **114**, 717, 1924.

wie die Tabelle 1 erkennen läßt, wo die Atomnummer, das Symbol der Elemente und der Prozentsatz *der Summe* der ungeraden Isotopen bezogen auf die Gesamtheit der Isotopen aufgetragen sind.

Tabelle 1.

24 Cr 10%	30 Zn 9%	32 Ge (~ 10%)
42 Mo 25%	48 Cd 23%	50 Sn 24%
74 W ?	80 Hg 30%	82 Pb (~ 30%)

Die Prozentzahlen in der Tabelle sind bis auf den Wert für Cd aus Messungen von Aston bestimmt, und zwar handelt es sich bei Cr, Zn, Mo, Sn, Hg um quantitative Messungen, während die eingeklammerten Angaben bei Ge und Pb aus Schätzungen berechnet sind.

Die Tabelle zeigt nun folgendes:

1. Der am Cd gefundene Wert 23% fügt sich den Angaben Astons über Zn und Hg so ein, daß der Prozentsatz eine Steigerung (9% — 23% — 30%) erfährt, wenn man von leichteren Kernen zu schwereren Kernen übergeht.

Das gleiche Verhalten zeigen auch Cr und Mo einerseits und Ge, Sn, Pb andererseits, wobei es sich bei den letzten Elementen nur um eine qualitative Angabe handeln kann, weil die Werte von Ge und Pb auf Schätzungen beruhen.

2. Überraschend ist es, daß die Werte Zn — Cd (9% und 23%) mit den Werten Cr — Mo (10% und 25%) ungefähr identisch sind, weiter, daß Cd — Sn (23% — 24%) gut übereinstimmen, und daß auch die Schätzungen am Ge und Pb, verglichen mit Zn und Hg, nicht in Widerspruch mit dieser quantitativen Beziehung stehen.

3. Wenn diese Übereinstimmungen kein Zufall sind, so ist es wichtig, zu betonen, daß ein Vergleich der einzelnen Isotopen aller dieser Elemente untereinander keine Beziehungen zeigt, sondern erst die *Summe* der ungeradzahligen bzw. der geradzahligen Isotopen.

4. Da Aston* in seinen Messungen eine Analogie in bezug auf den Intensitätsverlauf zwischen Sn- und Cd-Isotopen beobachtet hat, so ist der Befund Cd 23%, Sn 24% in guter Übereinstimmung mit dieser Beobachtung.

* F. W. Aston, Phil. Mag. **49**, 1196, 1925.

5. Die Elemente der Tabelle 1 gehören zu den wenigen Elementen im periodischen System, bei denen die Gewichte der ungeraden verglichen mit denen der geraden Isotopen von der gleichen Größenordnung sind. Andere Elemente, die man noch zu dieser Gruppe rechnen könnte, Li, B, Kr und Xe, weisen, wenn man den entsprechenden Übergang wie bei Zn—Cd—Hg betrachtet, genau so wie diese Elemente eine Steigerung des Prozentsatzes der ungeradzahligen Isotopen zur Gesamtzahl der Isotopen auf:

Li	94%	B	82%	Kr	12%
Na	100%	Al	100%	Xe	48%

Diskussion. Der Umstand, daß erst, wenn die Isotopen eines Elements zu Gruppen zusammengefaßt werden, man zu einer Beziehung zwischen den Isotopenverhältnissen kommt, ist überraschend. Eine solche Beziehung ist nicht ohne weiteres aus einem einfachen Aufbau- oder Abbauprinzip zu erklären, vielmehr weist sie, weil es sich um Isotopengruppen innerhalb eines Elements handelt, darauf hin, daß die Isotopen eines Elements in engerem Zusammenhang miteinander stehen. Es sieht so aus, als ob eine Grundisotope eines Elements sich in zwei verschiedene Isotopengruppen (gerade und ungerade) aufspaltet, und zwar ist die Verteilungswahrscheinlichkeit etwa die gleiche für die Elemente, welche in unserer Tabelle 1 in einer Horizontalreihe stehen.

Wenn man sich nun fragt, warum es sich speziell um Gruppen von geraden und ungeraden Isotopen handelt, so läßt sich im Hinblick auf Cd die Erscheinung auch so beschreiben, daß man sagt, es handelt sich um Gruppen ohne Kernmoment und Gruppen mit Kernmoment ($i = {}^1/_2$).

Wenn man nun die Verteilungswahrscheinlichkeit der Isotopengruppen mit der Existenz von Kernmomenten verbindet, so kann man erwarten, daß die Verteilungswahrscheinlichkeit für verschiedene Kernmomente nicht die gleiche sein wird. Tabelle 2, in welche die Kernmomente einiger Elemente eingetragen sind, zeigt, daß eine solche Erwartung erfüllt ist.

In dieser Tabelle sieht man, daß bei den Elementen mit großen Kernmomenten keine Tendenz besteht, in gerade und ungerade Isotopengruppen aufzuspalten, diese Elemente sind vielmehr einfach. Dagegen zeigt Cd mit dem kleinen Kernmoment ($i = {}^1/_2$) eine große Neigung zur Aufspaltung in gerade und ungerade Isotopengruppen. Ähnlich, wenn auch nicht mehr so stark betont, liegen die Verhältnisse beim Li mit den Kernmomenten $i = 0$ und ${}^3/_2$. Cl und Br* stellen in dieser Tabelle eine Art

* Fluor, das vielleicht das Kernmoment $i = {}^1/_2$ nach Bandenuntersuchungen hat, kann eine Ausnahme sein. Wir glauben aber, daß eine Erklärungsmöglichkeit gegeben ist durch die Tatsache, daß die Verteilungs-

Übergang dar, sie spalten bereits in zwei ungerade Isotopen*, aber noch in keine geraden Isotopen auf.

Tabelle 2.

Isotopen	Elemente	Kernmoment	Ursprung
209	Bi	$^9/_2$	Atom
127	J	$> {}^5/_2$	Mol.
139	La	$^5/_2$	Atom
141	Pr	$^5/_2$	Atom
55	Mn	$^5/_2$	Atom
23	Na	$\sim {}^5/_2$**	(Atom, Mol.)
35, 37	Cl	$\sim {}^5/_2$	Mol.
79, 81	Br	$\sim {}^3/_2$	Atom
121, 123	Sb	$\sim {}^3/_2$	Atom
6, 7	Li	0 und $^3/_2$	(Mol., Atom)
116, 114, 112, 110, 113, 111	Cd	0 und $^1/_2$	Atom

Obgleich unseren Überlegungen noch nicht ausreichendes experimentelles Material zur Verfügung steht, so scheinen uns doch die damit gewonnenen Beziehungen interessant genug, eine Darstellung zu rechtfertigen, zumal sie auch geeignet sind, für die weitere experimentelle Erforschung der Isotopen neue Gesichtspunkte zu liefern.

Nachtrag. Zu Tabelle 1 ist zu bemerken, daß inzwischen von uns ausgeführte Messungen an der Pb^I-Linie 4058 einen Wert zwischen 28 und 33% ergeben haben. Damit erhält Tabelle 1 eine wertvolle Erweiterung. Aus der Struktur und den Intensitätsverhältnissen dieser Linie scheinen sich für die Pb-Isotopen die Kernmomente $i = 0$ und $i = {}^1/_2$ zu ergeben.

---

wahrscheinlichkeit der Isotopengruppen mit leichteren Kernen kleiner wird, wie in Tabelle 1 angedeutet ist (Hg 30%, Cd 23%, Zn 9%). Über die Tl- und In-Kernmomente wird in Kürze berichtet.

* *Anmerkung.* Wenn unsere Vermutungen richtig sind, so müssen bei den Elementen der Tabelle 1 die kleineren Kernmomente eine große Rolle spielen. Bei Hg ist die Möglichkeit gegeben, das zu prüfen.

** Die Größe des Na-Kernmoments ist noch nicht sicher gestellt, doch deutet der schwache Intensitätswechsel in den Na-Banden und das Intensitätsverhältnis in der Hyperfeinstruktur der Na-Resonanzlinien auf ein Kernmoment sicher größer als $^1/_2$ hin, während das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturlinien bei den D-Linien zuerst mit 1 : 2 geschätzt wurde (Schüler, Die Naturwissensch. **16**, 512, 1928), hat eine vorläufige Intensitätsmessung einen Wert zwischen 1,3 bis 1,5 ergeben, woraus ein größeres Kernmoment folgt.

Beitrag zur Bestimmung von Dissoziationsarbeiten aus Prädissoziationsspektren.

Von **L. A. Turner** in Princeton, N. J.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1931.)

Es wird eine Erklärung dafür gegeben, daß zwei verschiedene Typen von Prädissoziationsspektren existieren, bei denen entweder ein scharfes oder ein allmähliches Einsetzen der Verwaschenheit der Feinstruktur stattfindet.

Die Dissoziationsarbeit eines Moleküls kann aus seinen Bandenspektren auf zweierlei Weise bestimmt werden; entweder aus einer Konvergenz der Banden*, oder aus einer kritischen Wellenlänge, bei welcher Prädissoziation einsetzt**. Bei der letzteren Methode bestehen jedoch häufig Zweifel, ob die Wellenlänge, bei der zuerst ein Unscharfwerden der Banden beobachtet werden kann, mit der Dissoziationsenergie des Moleküls zu verknüpfen ist. Die Lage wird durch die Tatsache kompliziert, daß es zwei ganz verschiedene Typen von Spektren gibt, die das Auftreten von Prädissoziation anzeigen. Bei dem ersten tritt das Unscharfwerden der Linien des Absorptionsspektrums bei einer bestimmten Wellenlänge plötzlich auf und wird nach kürzeren Wellenlängen allmählich weniger ausgesprochen. Bei dem zweiten Typus setzt das Unscharfwerden allmählich ein, geht über ein Maximum und wird wiederum bei kürzeren Wellenlängen weniger ausgesprochen. Die oben erwähnten Arbeiten über Prädissoziationsspektren und besonders einige weitere, die Spezialfragen dieses Gebiets gewidmet sind***, haben gezeigt, daß man aus der Diskussion der verschiedenen Typen von Potentialkurven auf Grund wohlfundierter Prinzipien ein Verständnis für die Einzelheiten dieser Spektren erhält und für die Aussagen, die man aus ihnen über die Dissoziationsarbeit machen kann. Zweck dieser Arbeit, die sich bei Gelegenheit einer Untersuchung der magnetischen Auslöschung der Jodfluoreszenz**** ergab, ist es, zu zeigen, daß man darüber hinaus auch angeben kann, wann die Verwaschenheit der Feinstruktur scharf

---

* J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, Teil 3, 1925; R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926; R. T. Birge, General Discussion on Molecular Spectra and Molecular Structure, Trans. Faraday Soc. **25**, 707, 1929.

** V. Henri, Structure des Molécules; V. Henri u. M. Teves, Nature **114**, 894, 1924; K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, ZS. f. phys. Chem. **134**, 337, 1927; R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **50**, 347, 1928.

*** Z. B. J. Franck u. H. Sponer, Gött. Nachr. 1929; G. Herzberg, ZS. f. Phys. **61**, 604, 1930.

**** Louis A. Turner, ZS. f. Phys. **65**, 464, 1930.

oder wann sie allmählich einsetzt. Es zeigte sich, daß man zuverlässige Werte für Dissoziationsarbeiten nur in den Fällen erhalten kann, bei denen die Verwaschenheit der Bande plötzlich auftritt. In den anderen Fällen bekommt man Werte, die nur als obere Grenzen zu betrachten sind. Zum Zwecke des besseren Verständnisses mögen die Verhältnisse etwas ausführlicher behandelt werden.

Als Fall I wollen wir ein Molekül betrachten, dessen Potentialkurve in Fig. 1 aufgezeichnet ist. Durch Lichtabsorption werden solche Moleküle aus A-Zuständen in verschiedene B-Zustände versetzt. Es mögen außerdem so gelegene C-Zustände existieren, daß Übergänge durch Prädissoziation von B nach C auftreten können, in Übereinstimmung mit entsprechenden Auswahlprinzipien*. Das Wesentliche bei der relativen Lage der hier angenommenen Potentialkurven zueinander ist, daß die Energie im Schnittpunkt E_K der B- und C-Kurve unterhalb der Dissoziationsenergie D_c der C-Kurve liegt. Für die Zustände B und C existieren *unterhalb der Energie* D_c nur eine bestimmte Anzahl von diskreten Energiezuständen. Wie de Kronig zeigt, gibt gelegentliche enge Übereinstimmung der Energiewerte eines B- und eines C-Zustandes mit demselben Wert von J Veranlassung zu Energiestörungen der Terme und zu einer vergrößerten Übergangswahrscheinlichkeit von B nach C; die Theorie ist in diesen Fällen für Störungs- und Prädissoziationseffekte im wesentlichen die gleiche. Solche Koinzidenzen treten jedoch selten auf. Im allgemeinen wird keine derartige Vergrößerung der Übergangswahrscheinlichkeit und entsprechende Abkürzung der Lebensdauer des Moleküls im B-Zustand auftreten, um eine Verwaschenheit der Bandenlinien hervorzurufen. Hingegen liegen die B-Zustände mit Energien *größer als* D_c im Kontinuum der C-Terme, so daß hier Übergänge von B nach C häufig stattfinden können mit einem entsprechenden Unscharfwerden der Bande. Es sollte daher ein plötzliches Unscharfwerden bei einer Wellenlänge einsetzen, die der Energie D_c entspricht. Bemerkt sei noch, daß, damit eine solche Prädissoziation merklich ist, die C-Kurve ein *flaches* Minimum haben muß, d. h. der Schnittpunkt E_K

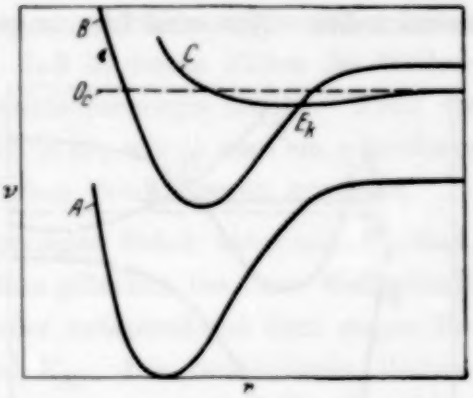


Fig. 1.

* R. de L. Kronig, l. c.

darf nicht weit unterhalb des asymptotischen D_e-Zustandes liegen. Sonst haben die Kerne eines Moleküls, das im B-Zustand mit einer Energie größer als D_e schwingt, eine so große relative Geschwindigkeit bei dem kritischen Kernabstand im Punkte E_K, bei dem der Übergang mit der größten Wahrscheinlichkeit erfolgt*, daß sie in dem kritischen Gebiet nur eine kurze Zeit verweilen und die Übergangswahrscheinlichkeit klein wird.

Eine nähere Betrachtung zeigt, daß die Prädissoziation scharf bei einem bestimmten J'-Wert, der zu einem bestimmten Schwingungszustand gehört, einsetzen und bei allen höheren J'-Werten dieses Schwingungsterms und bei allen Rotationszuständen der höheren Schwingungsterme auftreten sollte. (Es wird hier angenommen, daß das Trägheitsmoment im B-Zustand größer ist als das im A-Zustand). Die Wellenlänge der scharfen Grenze entspricht dann der Dissoziationsenergie nichtrotierender Moleküle plus der Rotationsenergie von Molekülen mit dem kritischen J-Wert im A-Zustand, denn bei der Dissoziation bleiben Gesamtenergie und Impulsmoment erhalten. Die Rotationsenergie ist bei großen Kernabständen zu vernachlässigen. Wenn der kritische J'-Wert zu groß ist, wird die Prädissoziation zuerst bemerkbar in einer Bande, die einer Absorption nach dem nächst höheren Schwingungsterm entspricht. Um die Dissoziationsarbeit in normale Atome zu berechnen, muß man wissen, in welche Atomzustände die Dissoziation im C-Zustand führt.

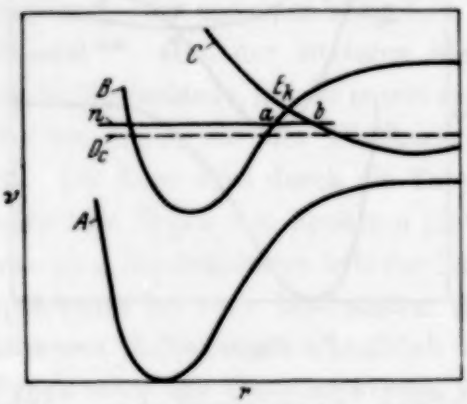


Fig. 2.

Als Fall II wollen wir ein Molekül betrachten, dessen Potentialkurve in Fig. 2 aufgetragen ist. Das Wesentliche an dieser Figur ist, daß der Schnittpunkt E_K der B- und C-Kurve oberhalb der Dissoziationsenergie D_e der C-Kurve liegt. Alle Moleküle in B-Zuständen, die eine Energie *größer als* D_e haben, können Übergänge nach dem Kontinuum der C-Kurve erleiden. Für jene jedoch, die eine Energie *kleiner* als E_K haben, z. B. solche im Niveau n in Fig. 2, sind derartige Übergänge in Widerspruch zu der

* Bei anderen Kernabständen würde ein Übergang ohne Kernabstandsänderung eine große Änderung der kinetischen Energie zur Folge haben. Nach dem Franck-Condonschen Prinzip kann sich weder der Abstand noch die relative Geschwindigkeit ändern. Für eine nähere Diskussion dieses Punktes siehe L. A. Turner, l. c.

strikten Anwendung des Franck-Condon-Prinzips, da sie eine plötzliche Änderung des Kernabstandes von a nach b bewirken. Nach der Wellenmechanik treten derartige Übergänge jedoch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf, die mit zunehmender Energie (Näherrücken an E_K) wächst, bei E_K ein Maximum erreicht und bei höheren Werten wieder abnimmt, wie ausführlich in der zitierten Arbeit über die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz auseinandergesetzt wurde. In diesem Falle wird die Wellenlänge einer zuerst merkbaren Verwaschenheit der Bande im allgemeinen einer Energie entsprechen, die erheblich größer als die Dissoziationsenergie ist, hauptsächlich, weil die Verbreiterung der Bande kein empfindliches Mittel zum Auffinden von Prädissoziationsübergängen darstellt. Herzberg* hat auch betont, daß in diesen Fällen die Wellenlänge der Prädissoziation nicht die Dissoziationsenergie angibt. Wenn die C-Kurve bei dem Schnittpunkt E_K sehr flach ist, würde man ein schnelleres Zunehmen der Unschärfe mit veränderlichen Wellenlängen erwarten.

Wenn im Falle II D_c nur um ein geringes Stück unterhalb E_K liegt, wird es wieder möglich, daß Prädissoziation plötzlich bei einer Wellenlänge entsprechend der Energie D_c einsetzt oder entsprechend dem engen Bereich von Wellenlängen zwischen D_c und E_K. Die beobachtete Wellenlänge gibt dann nahezu die wahre Dissoziationsenergie an. Nur in solchen Fällen, wo der Wechsel in der Schärfe der Linien außerordentlich plötzlich auftritt, kann man für die Dissoziationsarbeit einen Wert mit einem hohen Grad von Zuverlässigkeit berechnen.

In den verschiedenen experimentell beobachteten Prädissoziationsspektren treten verschiedene Grade in dem Unscharfwerden der Banden auf. In dem Spektrum von S_2 ist eine sehr ausgesprochene Grenze bei 2792 Å gefunden worden. Es ist jedoch nicht möglich, aus den veröffentlichten Spektralaufnahmen** zu schließen, daß dieses Spektrum deutlich ein Beipsiel für Fall I darstellt. In dem Spektrum von NO_2*** wurde eine scharfe Grenze bei 2459 Å und eine unscharfe in der Nähe von 3800 Å gefunden. Harris**** gibt jedoch an, daß die Linien der 2459-Bande etwas diffuser sind als jene in der 2490-Bande, so daß hier nicht sicher ein Beispiel von Fall I vorliegt, aber vielleicht von einem Fall II mit einem besonders raschen Einsetzen der Prädissoziation im Zusammenhang mit

* G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 189, 1930.
** V. Henri, Structure des Molécules.
*** V. Henri, Nature **125**, 202, 1930.
**** L. Harris, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 690, 1928.

einer Flachheit der C-Kurve beim Schnittpunkt E_K. Verschiedene andere Prädissoziationsspektren vom Typus II sind beobachtet worden.

Es sind jetzt genügend Daten vorhanden, um ausrechnen zu können, wo die beiden Prädissoziationsgrenzen beim NO_2 gefunden werden sollten. Drücken wir die Energie in Volt aus, so bestehen folgende Gleichungen:

$$2\,NO_2 + 1{,}12 = 2\,NO + O_2 \qquad \text{(Bodenstein*)},$$
$$O_2 + 7{,}05 = O\,(^3P_2) + O\,(^1D) \qquad \text{(Birge**)},$$
$$O\,(^3P_2) + 1{,}96 = O\,(^1D) \qquad \text{(Frerichs***, Paschen****)}.$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$NO_2 + 5{,}065 = NO + O\,(^1D)$$

und

$$NO_2 + 3{,}105 = NO + O\,(^3P_2).$$

Dies bedeutet nur eine Umkehrung der Berechnung von Kondratjew†. Die beiden Energien von 5,065 und 3,105 Volt entsprechen den beiden Wellenlängen 2438 und 3970 Å. Die erste stimmt gut überein mit der Wellenlänge der scharfen Prädissoziationsgrenze, wie schon Herzberg betont hat. Die Abweichung von 20 Å liegt innerhalb der Fehlergrenze der benutzten thermochemischen Gleichung. Nehmen wir an, daß der richtige Wert die beobachtete Wellenlänge von 2459 Å darstellt, so wäre die zweite Prädissoziationsgrenze bei 4033 Å zu erwarten, statt bei der oben berechneten von 3970 Å. Beobachtet ist ein allmähliches Einsetzen der Verwaschenheit der Bandenlinien zwischen 3700 und 3800 Å. (Infolgedessen wurde aus dieser Grenze ein zu großer Wert für die Dissoziationsarbeit von O_2 abgeleitet.) Norrish†† hat nun bei Bestrahlung des NO_2 mit der Wellenlänge 4047 Å gefunden, daß Dissoziation des NO_2 auftritt und daß die Molekülfluoreszenz stark geschwächt wird im Vergleich zu Bestrahlung mit λ 4358 Å. Sein Resultat ist folgendermaßen zu verstehen: Durch Absorption von λ 4047 bzw. 4033 Å (wir kommen auf die Differenz gleich noch zu sprechen) werden die Moleküle in Schwingungszustände der B-Kurve versetzt, in denen sie genügend Energie enthalten, um durch einen Stoß zweiter Art in normale Teilchen dissoziieren zu können. Die von Norrish verwandten Drucke sind groß genug, um genügend viele

* M. Bodenstein, ZS. f. phys. Chem. **100**, 68, 1922.
** R. T. Birge, Molecular Spectra and Molecular Structure, Trans. Faraday Soc. **25**, 1929.
*** R. Frerichs, Phys. Rev. **36**, 398, 1930.
**** F. Paschen, ZS. f. Phys. **65**, 1, 1930.
† V. Kondratjew, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 108, 1930.
†† R. G. W. Norrish, Journ. Chem. Soc. London 1929, S. 1158 und 1611.

Zusammenstöße angeregter Moleküle zuzulassen. Man muß als ergänzende Annahme hinzufügen, daß die Fluoreszenz angeregter Moleküle, die eine Energie kleiner als die Dissoziationsarbeit enthalten, gegen Stöße zweiter Art wesentlich unempfindlicher ist, worauf ich freundlicherweise von Herrn Prof. Franck aufmerksam gemacht wurde. Der gleichen Mitteilung entnehme ich, daß im Göttinger Zweiten Physikalischen Institut zurzeit Versuche im Gange sind, die für diese Annahme sprechen. Zu erklären ist noch, daß die auslöschenden Stöße schon bei 4047 Å und nicht erst von 4033 Å ab auftreten. Die Differenz beträgt in Wellenzahl 88 cm^{-1} oder 0,01 Volt, was bereits der Energie der Wärmebewegung bei Zimmertemperatur entspricht, so daß sich damit zwanglos der niedrigere Wert erklärt.

Ich möchte Herrn Dr. H. Kuhn für anregende Diskussionen meinen besten Dank aussprechen.

Princeton, New Jersey, USA., Palmer Physical Laboratory, Dezember 1930.

Die Struktur von festem N_2O_4 bei der Temperatur von flüssiger Luft.

Von **L. Vegard** in Oslo.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1931.)

Eine neue Apparatur für Strukturbestimmungen verfestigter Gase ist beschrieben. Die Strukturbestimmung von festem NO_2 ist durchgeführt. Die kubische Elementarzelle ($a = 7{,}77$ Å) enthält zwölf Moleküle NO_2. Dichte 1,942, Raumgruppe T^5, die molekularen Elemente NO_2 sind symmetrisch und geradlinig und bilden drei aufeinander senkrecht stehende Molekülkettensysteme.

§ 1. Die Versuchsanordnung. Die Bestimmung der Struktur von festem N_2O_4 schließt sich an frühere Arbeiten über die Struktur der kondensierten Gase N_2*, CO**, H_2S und H_2Se*** an. Für die Untersuchungen über die Struktur von festem N_2 und CO, die bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff auszuführen waren, konstruierte ich einen zweckmäßigen Apparat, der auch für eine Reihe von späteren Untersuchungen verwendet wurde. Dieser Apparat, den ich schon in einer früheren Abhandlung beschrieben habe, bestand aus einem Kühlgefäß, an welches eine Röntgenkamera mittels eines Schliffes angeschlossen werden konnte. Der Kühlapparat war ganz aus Metall gebaut, und war im wesentlichen identisch mit den Gefäßen, welche für meine Untersuchungen in Oslo über das Leuchten verfestigter Gase konstruiert wurden.

Die ersten Pulverdiagramme von festem N_2O_4 wurden mit dem Apparat in der schon beschriebenen Form gemacht. Eine von diesen Aufnahmen ist in Fig. 3 wiedergegeben. Der Filmhalter war so gemacht, daß die Reflexionen — wie aus dem Photogramm ersichtlich ist — für geringe Ablenkungswinkel abgeblendet wurden. In dieser Weise war die Gefahr vorhanden, daß vielleicht vorhandene Linien kleinster Indizes nicht beobachtet werden konnten. Außerdem war es bei diesen Arbeiten wünschenswert, daß man, ohne die Kühlung abzubrechen und die Kamera abzunehmen, mehrere Aufnahmen nacheinander ausführen konnte. Gleichzeitig bauten wir ein neues Röntgenrohr von einer etwas abgeänderten Konstruktion.

---

* L. Vegard, ZS. f. Phys. **58**, 497, 1929; Det Norske Vid. Akad. Avh. **1**, Nr. 11, 1929.

** L. Vegard, ZS. f. Phys. **61**, 185, 1930.

*** L. Vegard, Die Naturwissensch. **18**, 1098, 1930; Nature **126**, 916, 1930.

Die neue Kamera mit ihrem Anschluß an den Kühlapparat und das Röntgenrohr ist in Fig. 1 abgebildet. Die Konstruktion des neuen Röntgenrohrs ist in Fig. 2 gegeben.

In Fig. 1 bedeutet *A* den unteren Teil des Kühlgefäßes, *B* die Röntgenkamera, *C* einen Teil des Röntgenrohrs, der den Strahlengang von der Antikathode angibt.

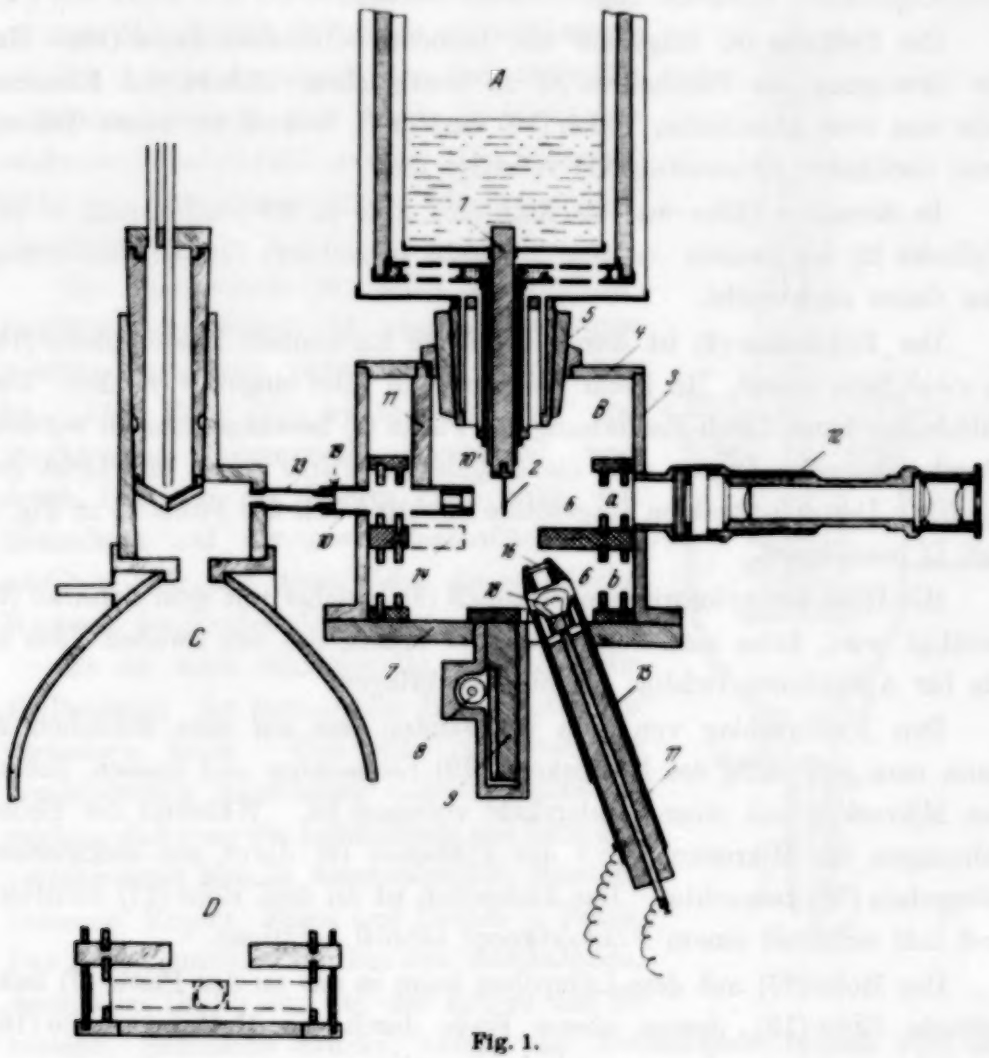


Fig. 1.

Das Kühlgefäß *A* ist in einer früheren Abhandlung beschrieben*, hier ist nur der untere Teil gezeichnet, um den Anschluß an die Kamera anzugeben. Der dicke Kupferstab (1), dessen oberes Ende in die Kühlflüssigkeit hineinragt, trägt unten ein ungefähr 1 mm dickes und 15 mm

* L. Vegard, Det Norske Vid. Akad. Skr. 1, Nr. 8, 1930.

langes Stäbchen (2) aus Silber oder Kupfer, an dem das Gas sich in fester Form niederschlägt.

Die Kamera besteht aus einem luftdichten, zylinderförmigen Gefäß. An den äußeren Zylinder (3) ist die obere Endplatte (4), welche den Verbindungsschliff (5) trägt, fest angelegt.

Die untere Platte (7) ist abnehmbar und kann mittels Schrauben und Gummipackung luftdicht angeschlossen werden.

Der Zylinder (3) trägt ein mit Blenden versehenes Rohr (10). Um die Bewegung des Filmhalters (6) zu ermöglichen, besteht das Blendenrohr aus zwei konaxialen Teilen (10) und (10′), wovon der letzte Teil an dem vertikalen Bronzestab (11) befestigt ist.

In derselben Höhe wie das Rohr (10), aber in 90^0 Entfernung, ist am Zylinder (3) ein zweites Ansatzrohr (nicht gezeichnet) für die Einführung des Gases angebracht.

Der Filmhalter (6) ist durch die dicke horizontale Messingplatte (14) in zwei Teile geteilt. In jeden Teil kann ein Film eingelegt werden. Der Filmhalter kann durch Entfernung der Platte (7) herausgenommen werden. Durch schwarzes Papier sind die eingelegten Filme gegen das Licht geschützt. Der den Strahlen ausgesetzte effektive Teil des Films ist in Fig. 1 mit D bezeichnet.

Mit Hilfe des zylindrischen Stempels (9), welcher mit dem Zahnrad (8) betätigt wird, kann man den Filmhalter heben, um den zweiten Film in die für Aufnahmen richtige Stellung zu bringen.

Den Niederschlag von dem verfestigten Gas auf dem Stäbchen (2) kann man mit Hilfe des Mikroskops (12) beobachten und messen, indem das Mikroskop mit einer Okularskale versehen ist. Während der Beobachtungen im Mikroskop wird das Stäbchen (2) durch ein elektrisches Lämpchen (18) beleuchtet. Das Lämpchen ist an dem Rohr (17) montiert und läßt sich mit einem Kontaktknopf schnell betätigen.

Das Rohr (17) mit dem Lämpchen kann in das an der Platte (7) festgelötete Rohr (15), dessen oberes Ende durch die Mattglasscheibe (16) luftdicht geschlossen ist, eingeschoben werden.

Das Mikroskop ist durch eine Glasplatte vom Vakuumraum getrennt und kann leicht nach Belieben abgenommen werden.

Fig. 1, C zeigt, wie Röntgenrohr und Kamera angeschlossen sind. Das an dem Röntgenrohr angelötete Blendenrohr (13), dessen Ende mit einer Metallfolie (19) luftdicht verschlossen ist, wird in das Seitenrohr (10) der Kamera eingesteckt und mittels Gummischlauch luftdicht verschlossen.

Das Röntgenrohr Fig. 2 unterscheidet sich von den früher verwendeten Ionenröhren wesentlich 1. durch eine veränderte Form des Porzellanisolators, 2. durch größeres Volumen des Entladungsraumes, 3. durch eine konisch geformte drehbare Antikathode.

Der Porzellankörper (1) mit der durchgeführten Kathodenanordnung (6), (7), (8) wird durch die Packung (3) zwischen den Metallringen (2) und (2′) mit Hilfe von Schrauben und Muttern (4) an das Metallgefäß luftdicht angeschlossen.

Die Menge der durch das Seitenrohr (9) zuströmenden Luft wird durch ein (nicht gezeichnetes) Nadelventil geregelt. Das Rohr (5) führt zu einer Gaedeschen Diffusionspumpe aus Stahl.

Die Antikathode (10) bildet die konische Endfläche des Rohres (11), das mittels eines Schliffes mit dem Gehäuse (12) verbunden ist. Das Rohr (11) ist in bezug auf den Strahlengang exzentrisch angebracht und durch Drehung des Rohres kann man den Brennfleck auf der Antikathodenfläche verschieben und auf diese Weise die schädliche Wirkung der Kraterbildung vermeiden.

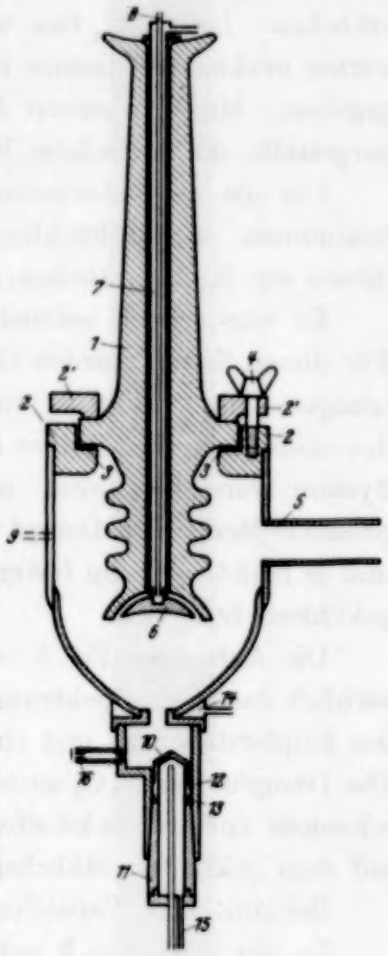


Fig. 2.

Es ist auch sehr wichtig, daß man die Wellenlänge der homogenen Röntgenstrahlen verändern kann. Dies läßt sich mit der beschriebenen Anordnung dadurch leicht erreichen, daß man die Antikathode aus Sektoren verschiedener Metalle zusammensetzt. Meistens kommen Kupfer, Eisen und Chrom in Frage. Das jetzt benutzte Rohr hat eine Antikathode, deren eine Hälfte aus Cu, die andere aus Fe besteht. Sämtliche Stücke, welche die Antikathode bilden, sind hartgelötet.

Für das Arbeiten mit verfestigten Gasen habe ich es nicht als zweckmäßig gefunden, mehr als ein Kühlgefäß mit Kamera an das Röntgenrohr anzuschließen. Man braucht aus diesem Grunde nur eine Durchbohrung für die Röntgenstrahlen. An dem äußeren Ende des Ansatzrohres (16) sitzt eine in Blei ausgeschnittene Spaltöffnung, die mit der schon erwähnten Metallfolie luftdicht verschlossen ist.

Die Rinne (13) dient zur Aufnahme des Schmiermittels, das möglicherweise von dem Schliff abfließt.

Die Kathode, Antikathode und die Rinne bei (14) haben Ansatzrohre (8), (14), (15) für Wasserkühlung.

§ 2. Die erhaltenen Röntgendiagramme. Die ersten Aufnahmen wurden mit der alten Kamera unter Anwendung von Kupferstrahlen und Ni-Filter gemacht. Der Niederschlag bildete sich auf einem Silberstäbchen. Das N_2O_4-Gas wurde durch Erhitzen von $Pb(NO_3)_2$ in einem vorher evakuierten Raume hergestellt. Die Aufnahme ist in Fig. 3 wiedergegeben. Mit dem neuen Apparat wurde von N_2O_4, in derselben Weise hergestellt, die Aufnahme Fig. 4 gemacht.

Um die möglicherweise vorhandenen Linien geringer Ablenkung zu bekommen, ist Fe-Strahlung verwendet. Als Träger des Niederschlags diente ein Kupferstäbchen.

Es wurde auch versucht, Aufnahmen von festem N_2O_3 zu machen. Für diesen Zweck wurden Glastuben mit flüssigem N_2O_3 von Kahlbaum bezogen. Die Flüssigkeit wurde mittels flüssiger Luft gefroren und danach das obere Ende des Rohres an das Vakuumsystem angeblasen. Das ganze System wurde evakuiert und die flüssige Luft wieder entfernt. Eine passende Menge von Dampf wurde dann in die Röntgenkamera eingelassen und es bildete sich ein fester Niederschlag passender Dicke auf dem vorher gekühlten Stäbchen.

Die Aufnahme Fig. 5 — mit Cu-Strahlen gewonnen — zeigte hauptsächlich das N_2O_4-Spektrum. Außerdem zeigt der Film noch einige Linien des Kupferstäbchens und einige schwache Linien unbekannten Ursprungs. Die Dämpfe von N_2O_3 zersetzen sich also auf dem Wege und bilden verschiedene andere Stickstoffoxyde, von denen hauptsächlich nur N_2O_4 sich auf dem gekühlten Stäbchen niederschlägt.

Bei sämtlichen Versuchen wurde flüssige Luft als Kühlmittel verwendet.

Da der Film Fig. 3 mit Kupferstrahlen aufgenommen ist, enthält er mehr Linien als Fig. 4, der Fe-Strahlen entspricht. Wir haben deshalb für unsere weiteren Messungen und Intensitätsberechnungen hauptsächlich den Film Fig. 3 zugrunde gelegt.

Die beobachteten Linien des festen N_2O_4 sind in Tabelle 1 gegeben. Die Linie Nr. 1 ist dem Film Fig. 4 entnommen, die übrigen sind an der Aufnahme Fig. 3 gemessen.

Durch Verwendung der graphischen Methode von Davey und Hull ergab sich, daß man die Lage der in der Tabelle gegebenen Linien durch ein kubisches Gitter befriedigend darstellen konnte.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Tabelle 1. Cu-*Strahlen* (*β-Filter*).

Nr.	$\sin^2\Theta \cdot 10^4$	$\frac{4a^2}{\lambda^2}\sin^2\Theta$	Σh^2	h_1 h_2 h_3	$I_{beob.}$	$I_{ber.}$
1	195	1,99	2	1 1 0	40	32
2	389	3,98	4	2 0 0	**100**	**100**
3	586	5,99	6	2 1 1	200	215
4	784	8,01	8	2 2 0	10	10
5	980	10,01	10	3 1 0	180	175
6	1370	14,00	14	3 2 1	100	120
7	1565	15,99	16	4 0 0	15	10
8	1760	18,00	18	4 1 1 3 3 0	60	90
9	1960	20,01	20	4 2 0	30	29
10	2350	24,02	24	4 2 2	20	17
11	2552	26,04	26	5 1 0 4 3 0	80	108
12	2843	30,02	30	5 2 1	10	25
13	3133	32,00	32	4 4 0	25	15
14	3330	34,04	34	5 3 0	70	62
15	3510	35,95	36	6 0 0 4 4 2	30	18
16	3710	37,97	38	6 1 1	50	54
17	4505	46,02	46	6 3 1	30	26
18	4890	49,96	50	5 5 0 5 4 3 7 1 0	20	24
19	5290	54,00	54	5 5 2 7 1 2	40	35
20	5480	55,97	56	6 4 2	15	6
21	5675	57,96	58	7 3 0	20	1
22	6055	61,90	62	7 3 2	30	23
23	6450	65,90	66	8 1 1 5 5 4 7 1 4	40	28
24	6640	67,88	68	8 2 0	15	4
25	6835	69,87	70	6 5 3	15	22
				2 2 2	0	3
				3 3 2	0	10
				6 2 0	0	15
				5 4 1	0	8
	Nicht beobachtete Linien			6 2 2	0	3
				4 4 4	0	1
				6 4 0	0	3
				8 0 0	0	1
				8 2 2	0	4

Die zweite Spalte der Tabelle enthält die aus dem Film gefundenen Werte von $\sin^2\Theta$.

Für das kubische System gilt nach dem Braggschen Reflexionsgesetz:

$$\left(\frac{4a}{\lambda}\right)^2 \sin^2\Theta = \Sigma h^2. \qquad (1)$$

Das Davey-Hull-Diagramm gibt uns sofort die Indizes der Reflexionsebenen, welche den einzelnen Linien entsprechen, und man kann durch Verwendung von Gleichung (1) die Seitenlänge (a) der Elementarzelle berechnen. Es ergibt sich:

$$a = 7{,}77\ \text{Å}.$$

Mit Hilfe des gefundenen a-Wertes kann man für jede Linie die linke Seite von Gleichung (1) berechnen und mit Σh^2 vergleichen. Wie aus der dritten und vierten Spalte der Tabelle 1 hervorgeht, ist die Übereinstimmung für sämtliche 25 Linien sehr gut.

Die fünfte Spalte gibt die Müllerschen Indizes, welche den einzelnen Linien entsprechen.

Man findet, daß die Indizes sämtlicher beobachteten Linien der folgenden Bedingung genügen:

$$\Sigma h = 2n \text{ (gerade Zahl)}. \qquad (2)$$

Dies bedeutet, daß die Struktur aus raumzentrierten Gittern aufgebaut ist.

Auf dem Film Fig. 3 waren außerdem noch einige schwache Silberlinien, drei Eislinien und eine schwache nicht identifizierbare Linie vorhanden. Diese vier letzten Linien gehören sicher nicht dem Spektrum des festen N_2O_4, denn die Aufnahmen Fig. 4 und 5, welche das N_2O_4-Spektrum sehr stark aufweisen, zeigen die vier Linien nicht.

Fig. 6.

§ 3. Die Dichte von festem N_2O_4 und die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle. Wir haben in der Literatur keine Angaben über die Dichte von verfestigtem N_2O_4, weshalb wir eine Dichtebestimmung durchgeführt haben.

Das kugelförmige Gefäß Fig. 6 hatte oben ein Ansatzrohr mit Hahn (h), unten ein geschlossenes kalibriertes Rohr (r). Das Gefäß wurde mittels eines Gummischlauches an das Vakuumsystem und an ein Reservoir mit N_2O_4-Gas angeschlossen.

Nachdem das System sorgfältig evakuiert war, wurde das N_2O_4-Gas eingelassen und der Hahn (h) geschlossen. Das untere Rohr (r) wurde gekühlt, so daß das vorhandene N_2O_4 erst verflüssigt und dann allmählich von unten fest wurde. Hierdurch war es möglich, zu erreichen, daß die feste Substanz den unteren Teil des Rohres ausfüllte, so daß das Volumen

direkt abgemessen werden konnte. Unter Kühlung mit flüssiger Luft wurden die möglicherweise vorhandenen nicht kondensierten Gasreste abgepumpt und der Hahn geschlossen. Nachdem das Gefäß wieder die Temperatur des Zimmers erreicht hatte, wurde es mit dem Gas gewogen. Das Gewicht des luftleeren Gefäßes wurde bestimmt.

Wir machten drei vollständige Versuchsreihen. Sie ergaben für die Dichte:

1,95
1,96
1,924
Mittel: 1,94

Für die Zahl (z) der Moleküle in der Elementarzelle bekommen wir:

$$z = \varrho \frac{a^3 N}{M}. \qquad (3)$$

Berechnen wir das Molekulargewicht nach der chemischen Formel N_2O_4, so finden wir $z = 6{,}015$.

Die Elementarzelle enthält also sechs Moleküle (N_2O_4) oder 12 Moleküle (NO_2). Hieraus berechnet man mit Hilfe von (3) $\varrho = 1{,}942$.

§ 4. Bestimmung der Raumgruppe. Die mögliche Raumgruppe muß erstens die folgenden Bedingungen erfüllen: Beide Atomsorten müssen Gitter bilden, die man aus raumzentrierten Gittern zusammensetzen kann. Die Elementarzelle (Basisgruppe) enthält 12 N- und 24 O-Atome.

Die folgenden Raumgruppen geben raumzentrierte Punktlagen:

$$T^3\ T^5\ T_h^5\ T_h^7\ T_d^3\ T_d^6\ O^5\ O^8\ O_h^3\ O_h^9\ O_h^{10}.$$

Für die Raumgruppen T_d^6 und O^8 verschwindet die Reflexion (200), die auf dem Film vorkommt.

Nur Punktlagen mit einer Zähligkeit zwischen 2 und 24 und mit 6- oder 12-zähligen Lagen sind in dieser Verbindung von Bedeutung.

Tabelle 2 gibt eine Zusammenstellung der Punktlagen für die in Frage kommenden Raumgruppen.

Der Einfachheit halber haben wir die von Wyckoff eingeführte Bezeichnung der Punktlagen verwendet. Dazu ist noch ein Index hinzugefügt, um die Parameterzahl (Zahl der Freiheitsgrade) anzugeben. A_3 bezeichnet die für die betreffende Raumgruppe allgemeine Punktlage, welche ja immer drei Parameter hat.

Die zwölf N-Atome können entweder eine 12-zählige, zwei 6-zählige oder eine 4- und eine 8-zählige Punktlage haben. Die letzte Möglichkeit, die aus chemischen Gründen fortfällt, ist auch deshalb ausgeschlossen, weil keine 4-zählige raumzentrierte Punktlage vorkommt.

Tabelle 2.

Zähligkeit	Raumgruppen						
	T^3	T^5	T_h^5	T_h^7	T_d^3	O^5	O_h^3 O_h^9
2	a_0	—	a_0	—	a_0	a_0	a_0
4	—	—	—	—	—	—	—
6	e_0	—	e_0	—	e_0	e_0	e_0
8	a_1	b_1	e_0	i_0, e_0	a_1	e_0	e_0
12	a_1, b_1	e_1	a_1, b_1	—	a_1, h_0	a_1, h_0	a_1, h_0
16	—	—	d_1	e_1	—	d_1	d_1
24	A_3^1	A_3^2	d_2	e_2	f_1, g_2	j_1, k_1, f_1	j_1, f_1

Da die 6-zählige Punktlage keinen Parameter hat, ist die Anordnung der N-Atome in zwei 6-zähligen Punktlagen unmöglich.

Hieraus ergibt sich sofort, daß sämtliche N-Atome gleichwertig sind, und daß eine Anordnung nach der Molekularformel N_2O_4 ausgeschlossen ist.

Hiermit fällt die Raumgruppe T_h^7 ohne weiteres fort.

Aus chemischen Gründen ist dann für die Sauerstoffatome anzunehmen, daß sie entweder eine 24-zählige oder zwei gleichwertige 12-zählige Punktlagen haben.

Formell könnte man die 24 O-Atome auch in folgende Gruppen einteilen: $16_d + 8_e$ und $16_d + 6_e + 2_a$. Abgesehen von der Unmöglichkeit dieser Anordnung vom chemischen Gesichtspunkt aus haben wir gezeigt, daß sie auch nicht die beobachteten Intensitäten befriedigen kann.

Wir haben dann zuletzt die in Tabelle 2 aufgestellten 19 Kombinationen von Punktlagen zu berücksichtigen. p ist die Parameterzahl. Gewöhnlich gehören zu jeder Kombination mehrere Raumgruppen.

Die Punktlagen 24 *j*, 24 *g*, 24 *d* und A_3^1 geben zwölf O-Atome in gleicher Entfernung von einem Punkte, und die 24-zählige Punktlage entspricht zwei solchen Gruppen, deren beide Zentren raumzentriert angeordnet sind. Eine solche Anordnung muß allein von dem Gesichtspunkt der Raumfüllung aus ausgeschlossen werden.

Hiermit fallen die Kombinationen 2, 4, 5, 6, 9, 10, 11, 12 der Tabelle 3 fort.

Für die weitere Diskussion werden wir die Reflexion der folgenden fünf Netzebenen einfacher Indizes heranziehen:

[2 0 0] = stark
[4 0 0] = schwach
[8 0 0] = nicht sichtbar
[2 2 2] „ „
[4 4 4] „ „

Tabelle 3.

Nr.	N	O	p	Raumgruppe
1	12 a	24 k	2	O^5
2	12 a	24 j	2	O^5, O_h^2, O_h^9
3	12 a	24 f	2	T_d^3, O^5, O_h^2, O_h^4, O_h^9
4	12 a	24 g	3	T_d^3
5	12 a	24 d	3	T_h^5
6	12 b	24 d	3	T_h^5
7	12 h	24 f	1	T_d^3, O^5, O_h^2, O_h^4, O_h^9
8	12 h	24 k	1	O^5
9	12 h	24 j	1	O^5, O_h^2, O_h^9
10	12 h	24 g	2	T_d^3
11	12 a	24 A_3^1	4	T^3
12	12 b	24 A_3^1	4	
13	12 c	24 A_3^2	4	T^5
14	12 h	2 · 12 a	2	T_d^3, O^5, O_h^2, O_h^4, O_h^9
15	12 a	2 · 12 b	3	T^3, T_h^5
16	12 b	2 · 12 a	3	T^3, T_h^5
17	12 a	2 · 12 a	3	T^3, T_h^5, T_d^3, O^5, O_h^2, O_h^4, O_h^9
18	12 b	2 · 12 b	3	T^3, T_h^5
19	12 c	2 · 12 c	3	T^5

Für jede der übrigen Kombinationen der Tabelle 3 haben wir untersucht, ob es möglich ist, die verfügbaren Parameter so zu bestimmen, daß die Intensitätsverteilung der obenstehenden fünf Linien richtig auskommt. In dieser Weise haben wir gefunden, daß nur die Kombination Nr. 13, Raumgruppe T^5 möglich ist.

§ 5. Die Anordnung der N- *und* O-*Atome in der Raumgruppe* T^5. Die genaue Fixierung der Lage der N- und O-Atome in der Raumgruppe T^5 fordert die Bestimmung von vier Parametern.

Die Koordinaten der Atome sind:

Für die N-Atome: $\begin{cases} [u\,0\,\frac{1}{4}],\ [\frac{1}{4}\,u\,0]\ [0\,\frac{1}{4}\,u] \\ [\bar{u}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}],\ [\frac{1}{4}\,\bar{u}\,\frac{1}{2}]\ [\frac{1}{2}\,\frac{1}{4}\,\bar{u}] \\ [u+\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{3}{4}]\ [\frac{3}{4},\ u+\frac{1}{2},\ \frac{1}{2}]\ [\frac{1}{2},\ \frac{3}{4},\ u+\frac{1}{2}] \\ [\frac{1}{2}-u,\ 0,\ \frac{3}{4}]\ [\frac{3}{4},\ \frac{1}{2}-u,\ 0]\ [0,\ \frac{3}{4},\ \frac{1}{2}-u]. \end{cases}$

Für die O-Atome: Die allgemeine 24-zählige Punktlage der Raumgruppe T^5, Parameter x, y, z.

Für die Berechnung der typischen Intensitätsverteilung der Linien benutzen wir die etwas vereinfachte Formel

$$I = \frac{v\,(S_{\mathrm{I}}^2 + S_{\mathrm{II}}^2)}{\sin^2\Theta}, \qquad (4)$$

(ν Häufigkeitsfaktor). S_I und S_{II} sind die beiden Komponenten des Strukturfaktors, die durch die folgenden Gleichungen gegeben sind:

$$\left.\begin{aligned} S_1 = {} & 2N\cos\frac{\pi}{2}(h_2+h_3)\cos\left(\varphi h_1-\frac{\pi}{2}h_3\right)\\ & +2N\cos\frac{\pi}{2}(h_3+h_1)\cos\left(\varphi h_2-\frac{\pi}{2}h_3\right)\\ & +2N\cos\frac{\pi}{2}(h_1+h_2)\cos\left(\varphi h_3-\frac{\pi}{2}h_1\right)\end{aligned}\right\}$$

$$+0\left\{\begin{aligned} & \cos[\alpha h_1+\beta h_2+\gamma h_3]\\ & +\cos[\alpha h_2+\beta h_3+\gamma h_1]\\ & +\cos[\alpha h_3+\beta h_1+\gamma h_2]\\ & +\cos[\alpha h_1-\beta h_2+(\pi-\gamma)h_3]\\ & +\cos[\alpha h_2-\beta h_3+(\pi-\gamma)h_1]\\ & +\cos[\alpha h_3-\beta h_1+(\pi-\gamma)h_2]\\ & +\cos[(\pi-\alpha)h_1+\beta h_2-\gamma h_3]\\ & +\cos[(\pi-\alpha)h_2+\beta h_3-\gamma h_1]\\ & +\cos[(\pi-\alpha)h_3+\beta h_1-\gamma h_2]\\ & +\cos[-\alpha h_1+(\pi-\beta)h_2+\gamma h_3]\\ & +\cos[-\alpha h_2+(\pi-\beta)h_3+\gamma h_1]\\ & +\cos[-\alpha h_3+(\pi-\beta)h_1+\gamma k_2]\end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

S_{II} bekommt man aus S_I durch Vertauschung von cos und sin.

Wir können die beiden Hauptfälle unterscheiden:

I. Die Anordnung bildet ein Koordinationsgitter.

II. Die Anordnung bildet ein Molekülgitter, wo die NO_2-Gruppe als Strukturelement eingeht.

I. Die Bedingung eines Koordinationsgitters ist dadurch gegeben, daß jedes N-Atom von vier gleichwertigen O-Atomen umgeben ist.

In Fig. 7 sind die vier O-Atome (BC, $B'C'$), welche ein N-Atom umgeben mögen, in Orthogonalprojektion in der (xz)- und der (xy)-Ebene aufgezeichnet. Die Koordinaten der fünf Atome sind angegeben. Die Bedingung für die Bildung eines Koordinationsgitters läßt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:

$$u = \frac{z+y}{2}, \qquad (6)$$

Abstand $(B—C) = (B'C')$, oder:

$$4z^2+(2x-\tfrac{1}{2})^2 = 4x^2+(2y-\tfrac{1}{2})^2. \qquad (7)$$

Führen wir Winkelkoordinaten $2\pi u = \varphi$, $2\pi x = \alpha$, $2\pi y = \beta$, $2\pi z = \gamma$ ein, so ergibt sich aus Gleichungen (6) und (7):

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \frac{\varphi^2 - \frac{\pi}{4}\alpha}{\varphi - \frac{\pi}{4}}, \\ \gamma &= \frac{\varphi^2 - \frac{\pi}{2}\varphi + \frac{\pi}{4}\alpha}{\varphi - \frac{\pi}{4}}, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die Parameterzahl reduziert sich auf 2. Wir verwenden jetzt das in einer früheren Abhandlung* beschriebene Verfahren, das darin besteht, daß wir die beiden Winkelparameter (α, φ) in einem rechtwinkligen Koordinatensystem abbilden.

Jeder Punkt in der (α, φ)-Ebene besitzt gemäß Gleichung (8) einen β- und einen γ-Wert, und eine bestimmte Intensitätsverteilung der Reflexionen infolge Gleichung (4) und (5). Sämtliche Werte liegen innerhalb eines Quadrats mit der Seitenlänge π.

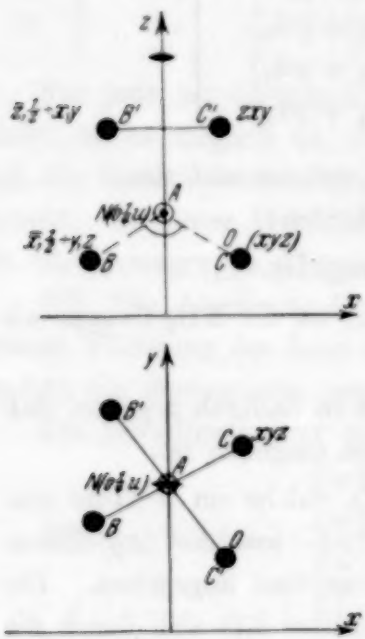


Fig. 7.

In der (α, φ)-Ebene bilden wir ein Netz durch Linien parallel den beiden Achsen mit einem Netzintervall in beiden Richtungen von 5^0. Für jeden Kreuzungspunkt im Netz berechnen wir nach den Gleichungen (8) die entsprechenden β- und γ-Werte, und mit Hilfe der vier zusammengehörigen Parameterwerte des (α, φ)-Punktes können wir nach den Gleichungen (4) und (5) die relativen Intensitäten berechnen.

Zuerst können wir einen Bereich der ($\alpha\,\varphi$)-Ebene ausschließen, wo die Zentralabstände der benachbarten O-Atome zu klein werden. Um die Arbeit zu erleichtern, verwenden wir zuerst die früher erwähnten fünf Linien.

Wir bestimmen erstens den Bereich in der ($\alpha\,\varphi$)-Ebene, wo die Intensitäten von [200] (geschrieben I [200]) relativ klein ist. Da [200] auf dem Film sehr stark ist, ist der Bereich auszuschließen.

* L. Vegard, ZS. f. Phys. **58**, 504, 1929.

In ähnlicher Weise sind die Bereiche ausgeschlossen, wo I [400], I [800], I [222] und I [444] stark sind, indem diese Linien entweder sehr schwach oder unsichtbar sind.

In dieser Weise zeigen wir, daß nur ein paar kleine Bereiche für die weitere Untersuchung übrigbleiben. Diese Bereiche aber geben beide sehr kleine Werte für die Intensität der [211]-Linie, die in der Tat die größte Intensität hat.

Hiermit ist nachgewiesen, daß ein Koordinationsgitter unmöglich ist.

II. *Wir müssen demnach ein Molekulargitter mit* NO_2 *als Strukturelement vor uns haben.*

Die beschriebene Anordnung nach der Raumgruppe T^5 verlangt, daß die drei Zentren eines molekularen Elements ein gleichschenkliges Dreieck bilden mit der Zentrallinie *O—O* als Basis (siehe *ABC* in Fig. 7).

Um Form, Größenverhältnisse und Lage der molekularen Elemente und damit die Parameterwerte zu bestimmen, können wir erstens die rein mathematischen Möglichkeiten dadurch begrenzen, daß wir für die gegenseitigen Zentralabstände innerhalb des molekularen Elements praktisch gewisse Grenzen angeben können. Hierdurch ergibt sich auch eine gewisse untere Grenze für den Kopfwinkel (ω) des molekularen Dreiecks (Fig. 7).

Da die chemische Bindung zwischen N und O stattfindet, ist anzunehmen, daß, wenn man die Zentralabstände mit Z bezeichnet,

$$Z_{N-O} \gtrless Z_{O-O} \gtrless 2Z_{N-O}$$

oder

$$60^0 \gtrless \omega \gtrless 180^0.$$

Wir untersuchen die drei Fälle:

$$\omega = 60^0, \quad \omega = 120^0, \quad \omega = 180^0.$$

A. $\omega = 60^0$. Die Seitenlänge des gleichseitigen Dreiecks könnte in diesem Falle sich nicht viel von 1,2 Å unterscheiden. Diese beiden Ansätze reduzieren die Parameterzahl auf zwei, z. B. ($\alpha\varphi$). Wir verfahren wie unter I beschrieben . Wir denken uns ein Netz in der ($\alpha\varphi$)-Ebene und bestimmen erstens diejenigen Bereiche, die mit den Intensitäten der Linien [200], [400], [800], [222], [444] nicht übereinstimmen. Es bleiben nur einige sehr enge Bezirke übrig. Die Parameterwerte innerhalb dieser Bezirke aber können auch nicht annähernd die Intensitäten der übrigen Linien erklären. Die Atomzentren des Moleküls bilden also nicht annähernd ein gleichseitiges Dreieck.

B. $\omega = 120^0$. Weiter setzen wir:

$$Z_{N-O} = 1{,}10\,\text{Å}$$

und die Parameterzahl reduziert sich auf zwei ($\alpha\varphi$).

In derselben Weise wie unter A beschrieben, können wir zeigen, daß kein Punkt in der $(\alpha\varphi)$-Ebene eine nur annähernd richtige Intensitätsverteilung gibt.

C. $\omega = 180^0$ geradliniges Molekül. In diesem Falle hat man:

$$\varphi = \gamma.$$

Machen wir weiter einen Ansatz über den Zentralabstand N—O, so reduziert sich die Parameterzahl auf zwei $(\alpha\varphi)$.

Für jeden Zentralabstand verfahren wir in derselben Weise, wie unter I beschrieben, indem wir in der $(\alpha\varphi)$-Ebene diejenigen Bereiche bestimmen, welche die Intensitäten der erwähnten fünf Linien *nicht* erklären können.

Wir führen diese Rechnungen für vier Zentralabstände in dem Intervall

$$1{,}10\,\text{Å} \lessgtr Z_{N-O} \lessgtr 1{,}5\,\text{Å}$$

durch.

Sämtliche vier Fälle ergeben etwa dieselben möglichen Bereiche in der $(\alpha\varphi)$-Ebene, und zwar findet man für die Parameter die folgenden Intervalle:

$$\alpha \begin{Bmatrix} 50^0 \\ 70^0 \end{Bmatrix}, \quad \beta \begin{Bmatrix} 80^0 \\ 100^0 \end{Bmatrix}, \quad \gamma = \varphi \begin{Bmatrix} 160^0 \\ 120^0 \end{Bmatrix}. \tag{9}$$

Wir dürfen bemerken, daß die Werte der vier Parameter einer *gegebenen* Atomanordnung sich danach richten, welche Koordinaten man den drei Atomen eines molekularen Elements zuschreibt. Die Parameterwerte, welche durch die Intervalle (9) begrenzt sind, entsprechen den Koordinaten der Punkte ABC in Fig. 7.

Man könnte auch A mit den Punkten B' und C' (Fig. 7) zu einem molekularen Element verbinden. Dann wären die Parameterwerte durch die folgenden Intervalle begrenzt:

$$\alpha = \begin{Bmatrix} -10^0 \\ +10^0 \end{Bmatrix}, \quad \beta = \begin{Bmatrix} 20^0 \\ 40^0 \end{Bmatrix}, \quad \gamma = \varphi = \begin{Bmatrix} 160^0 \\ 120^0 \end{Bmatrix}. \tag{9'}$$

Die beiden Intervallgleichungen (9) und (9') bezeichnen nur verschiedene Ausdrücke für dieselbe Anordnung.

Für die weitere Diskussion werden wir die der Anordnung ABC (Fig. 7) entsprechenden Parameterwerte [Gleichung (9)] verwenden.

Es handelt sich nun weiter darum, durch Zuhilfenahme sämtlicher Linien im Bereich des Röntgendiagramms, die Parameterwerte genauer zu bestimmen. Nachdem wir eine Reihe von Kombinationen, welche der Intervallgleichung (9) genügen, geprüft haben, sind wir zu den folgenden Werten gelangt:

$$\alpha = 64^0, \quad \beta = 90^0, \quad \gamma = \varphi = 145^0$$

oder

$$x = 0{,}178 \quad y = {}^1/_4, \quad z = u = 0{,}403.$$

Die mit Hilfe der obenstehenden Parameterwerte berechneten Intensitäten sind in der letzten Spalte von Tabelle 1 verzeichnet. Die voranstehende Spalte gibt die beobachteten relativen Intensitäten, wie sie aus den Aufnahmen geschätzt sind.

Für alle kleineren Ablenkungswinkel ($\sin^2\Theta \gtrless 0{,}53$) ist die Übereinstimmung vorzüglich, für ein paar Linien größerer Ablenkungswinkel aber ist die Übereinstimmung weniger gut.

Dies hat seinen Grund darin, daß für große Ablenkungswinkel eine geringe Änderung der Parameterwerte große Intensitätsverschiebungen ver-

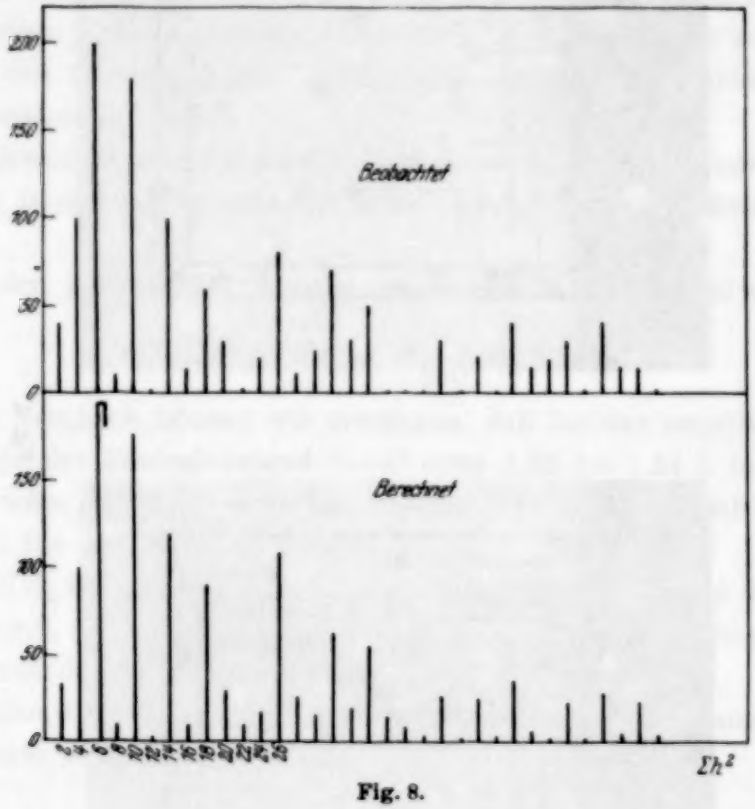


Fig. 8.

ursacht. Hierzu kommt noch, daß für große Ablenkungswinkel das relative Reflexionsvermögen der N- und O-Atome (Atomfaktoren) recht unsicher ist.

Die Ergebnisse der Tabelle 1 sind unter Verwendung der folgenden Atomfaktoren gefunden:

Der Atomfaktor für O nimmt mit $\sin^2\Theta$ allmählich von 8 (für $\sin^2\Theta = 0{,}02$) bis 5 (für $\sin^2\Theta = 0{,}7$) ab. Der Atomfaktor für N nimmt von 6 ($\sin^2\Theta = 0{,}02$) bis 4 ($\sin^2\Theta = 0{,}7$) ab.

Unten in der Tabelle 1 sind diejenigen Linien aufgeführt, deren Intensität nach der Berechnung nicht identisch verschwindet, die aber auf dem

Film nicht vorkommen. In sämtlichen Fällen gibt auch die Berechnung eine relativ sehr geringe Intensität für diese nicht beobachteten Linien.

Da erfahrungsgemäß geringe Änderungen der Parameterwerte recht bedeutende Verschiebungen der Intensitätsverteilung besonders für größere

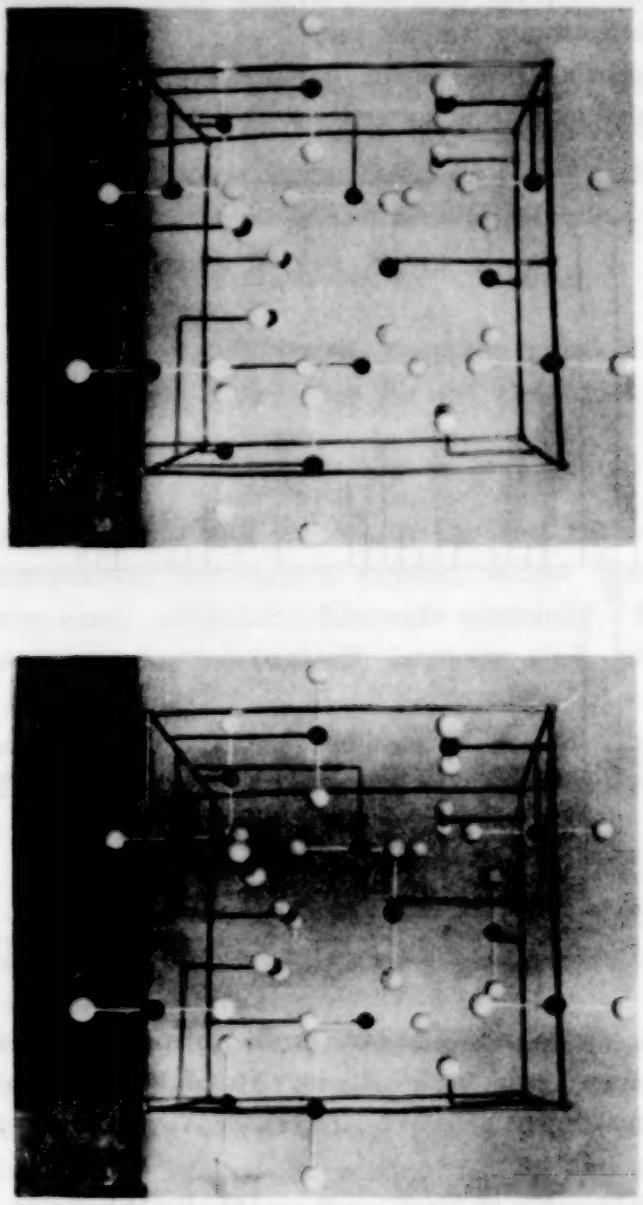


Fig. 9.

Ablenkungswinkel verursachen, zeigt diese gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten, daß die wahren Parameter sich nicht viel von den gefundenen unterscheiden können.

Die gute Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten geht besonders klar aus der Fig. 8 hervor.

Hieraus können wir schließen, daß die drei Atome eines molekularen Elements wenigstens mit großer Annäherung auf einer geraden Linie liegen müssen.

Der Wert $\beta = 90^0$ bedeutet weiter, daß die Achse eines molekularen Elements einer der Seiten des Elementarwürfels parallel ist. Oder anders ausgedrückt: Die molekularen Achsen zerfallen in drei Gruppen, in denen die gleichgerichteten Achsen einer Gruppe senkrecht auf denjenigen einer der beiden anderen Gruppen sind. Jede Gruppe kann als ein System von Molekülketten gedacht werden. Die Struktur läßt sich also so auffassen, als wäre das Gitter aus drei aufeinander senkrecht stehenden Molekülkettensystemen aufgebaut.

Um den recht komplizierten Aufbau dieses Gitters zu veranschaulichen, ist in Fig. 9 ein stereoskopisches Bild eines aufgebauten Modells wiedergegeben.

Für den Zentralabstand zwischen N und O im Molekül ergibt sich:

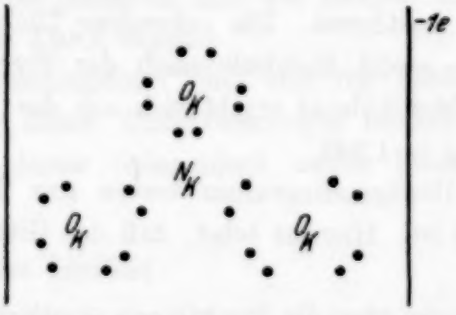
$$Z_{N-O} = ax = a\frac{64}{360} = 1{,}38\,\text{Å}.$$

Zum Vergleich können wir erwähnen, daß für das negative NO_3-Ion der Nitrate der Zentralabstand N—O etwa 1,22 bis 1,24 Å beträgt*, **.

Nun wäre an sich zu erwarten, daß für NO_2 der Zentralabstand N—O größer als für das NO_3-Ion herauskomme.

Für NO_3 ist anzunehmen, daß sämtliche *L*-Elektronen an der Bindung beteiligt sind, so daß gewissermaßen das N-Atom als fünfwertiges positives Ion nur mit der *K*-Schale existiert.

Die Konstitution des negativen NO_3-Ions läßt sich bekanntlich durch das folgende Schema ausdrücken:

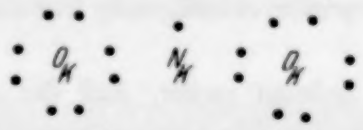


* W. H. Zachariasen, Det Norske Vid. Akad. Skr. **1**, Nr. 4, 1928.

** Zusammen mit Herrn cand. real. Bilberg hat der Verfasser genaue Bestimmungen der NO_3-Gruppe an den Erdalkalinitraten durchgeführt. Für Z_{NO} ergab sich 1,22 Å.

N_K und O_K bezeichnen Atomkerne mit K-Schale.

Nehmen wir an, daß in NO_2 das O-Atom zweiwertig ist, so kann die Bindung folgendermaßen ausgedrückt werden:



Das N-Atom hat also noch ein an der Bindung nicht beteiligtes Elektron in der L-Schale. Da die Bahn eines L-Elektrons durchschnittlich weit außerhalb der K-Schale verläuft, muß man erwarten, daß das Vorhandensein eines „freien" L-Elektrons zur Folge hat, daß das N-Atom mehr Raum fordert, als wenn sämtliche L-Elektronen zur Bildung von zweiwertigen negativen O-Ionen entfernt sind.

Man kann auch sagen, daß die Zentralentfernung für die Gruppe $N_K : \ddot{O} :$ kleiner als für die Gruppe $\dot{N}_K : \ddot{O} :$ sein muß.

Die gefundene Struktur von festem Stickstoffdioxyd wurde in einer schon veröffentlichten Note* kurz angegeben.

Zusammenfassung.

1. Eine neugebaute experimentelle Anordnung für Strukturbestimmung verfestigter Gase ist beschrieben. Ein Röntgenrohr mit Porzellankörper von veränderter Form und mit drehbarer Antikathode, und eine Röntgenkamera mit verschiebbarer Kassette sind gebaut.

2. Mehrere Röntgendiagramme von festem Stickstoffdioxyd bei der Temperatur von flüssiger Luft sind nach der Pulvermethode aufgenommen. Die Lage sämtlicher NO_2-Linien läßt sich durch eine kubische Elementarzelle mit der Seitenlänge 7,77 Å interpretieren.

3. Nach einer näher angegebenen Methode wurde die Dichte von festem NO_2 direkt bestimmt. Die gefundene Dichte $\varrho = 1{,}94$ ergab, daß die Elementarzelle zwölf Moleküle nach der Formel NO_2 enthält. Auf Grundlage dieser Molekülzahl ergibt sich aus der Größe der Zelle für die Dichte der Wert $\varrho = 1{,}942$.

4. Auf dem Röntgendiagramm treten nur Linien auf, für welche $\Sigma h =$ gerade Zahl ist. Hieraus folgt, daß das Gitter dem raumzentrierten Typus angehört.

5. Eine Übersicht über die Punktlagen sämtlicher Raumgruppen dieser Art ergibt, daß alle N-Atome gleichwertig sind, wodurch eine Anordnung

* L. Vegard, Die Naturwissensch. **18**, 1098, 1930; Nature **126**, 916, 1930.

nach der Formel N_2O_4 ausgeschlossen ist. Die einzig mögliche Raumgruppe ist T^5. — Die N-Atome haben eine 12-zählige Punktlage mit einem Parameter (u). Die O-Atome haben die allgemeine 24-zählige Punktlage mit drei Parametern (x, y, z).

6. Es wird gezeigt, daß ein Koordinationsgitter die Intensitätsverteilung des Röntgenspektrums nicht erklären kann. Festes Stickstoffdioxyd bildet ein Molekülgitter, das aus den molekularen Elementen NO_2 aufgebaut ist.

7. Im allgemeinen kann dem molekularen Element die Form eines gleichschenkligen Dreiecks zugeschrieben werden. Unter gleichzeitiger Verwendung unserer Kenntnis der Zentralentfernungen werden verschiedene Formen des Dreiecks geprüft, und es ergibt sich, daß *die molekularen Elemente geradlinig und symmetrisch sind.* Für die Parameter ergeben sich die Werte:

$$x = 0{,}178, \quad y = {}^1/_4, \quad z = u = 0{,}403.$$

8. Der Wert $y = {}^1/_4$ hat die Bedeutung, daß die molekulare Achse immer einer Seite der Elementarzelle parallel ist. Moleküle mit parallelen Achsen bilden eine Gruppe. Jede Gruppe bildet ein System von Molekülketten. Die ganze Struktur besteht aus drei aufeinander senkrecht stehenden Molekülkettensystemen.

9. Der Zentralabstand N—O innerhalb des molekularen Elements beträgt $a\,x = 1{,}38$ Å. Dieser Wert ist etwas größer als der Zentralabstand N—O der Nitratgruppe. Das erklärt sich dadurch, daß in NO_2 das N-Atom in der L-Schale ein Elektron hat, welches an der Bindung der O-Atome nicht beteiligt ist. In der (NO_3)-Gruppe dagegen sind sämtliche Elektronen der L-Schale beteiligt.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen haben mir die Herren cand. real. Alf Maurstad, cand. mag. S. Stensholt und cand. real. S. Vedö in ausgezeichneter Weise geholfen, und ich möchte ihnen gern hierdurch meinen verbindlichsten Dank sagen.

„Det Norske Forskningsfond" hat mir die Mittel bewilligt, welche für die Durchführung dieser Untersuchungen unentbehrlich waren, und ich möchte gern bei dieser Gelegenheit meine Dankbarkeit dafür zum Ausdruck bringen.

Oslo, Physikalisches Institut.

Zur Intensitätsschwächung der Spektrallinien in hohen elektrischen Feldern.

Von **Cornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1931.)

Die starke Intensitätsschwächung der Emissionslinien des Wasserstoffatoms noch vor der eigentlichen Ionisationsgrenze wird auf Grund der Wellenmechanik quantitativ diskutiert und als „Präionisation" gedeutet. Das elektrische Feld setzt das Atom in einen Zustand spontaner Ionisation, erzeugt also das vollständige Modell für einen radioaktiven Zerfall. Die höher angeregten Zustände zerfallen dabei in einer Zeit, die sogar gegenüber der Lebensdauer des angeregten Zustandes kurz ist, so daß es nicht zur Ausstrahlung kommen kann und die Emissionslinien verschwinden müssen. Beim Wasserstoff kann das Problem in allen quantitativen Einzelheiten durchgeführt werden. Die berechneten Grenzen stehen mit den experimentell gefundenen in guter Übereinstimmung.

Die Spektrallinien des Wasserstoffatoms zeigen in hohen elektrischen Feldern ein eigentümliches Verhalten. Wie Rausch v. Traubenberg und seine Mitarbeiter fanden*, hören die Linien ziemlich plötzlich auf, wenn man eine gewisse Feldstärke erreicht hat, die verschieden ist, je nachdem, um welches Glied der Balmerserie es sich handelt, und um welche Komponente des Aufspaltungsbildes. Die Tatsache, daß die charakteristische Feldstärke mit zunehmender Ordnungsnummer innerhalb der Serie immer geringer wird, weiterhin, daß sie innerhalb einer Linie von den roten Komponenten nach den blauen zu ständig zunimmt, würde in Übereinstimmung sein mit der Vermutung, daß es sich hier um eine Ionisation des Atoms durch das Feld handelt, also im Bohrschen Bilde gesprochen: Um ein Übergehen der elliptisch geschlossenen Bahn des umlaufenden Elektrons in eine hyperbolisch offene Bahn. Die genauere Prüfung zeigt jedoch, daß das Verschwinden der Linien schon bei einer Feldstärke auftritt, die noch weit unterhalb der eigentlichen Ionisationsgrenze liegt. So würde z. B. für die äußerste rote Komponente (π 18) der Linie $H\gamma$ die Ionisation erst bei einer Feldstärke von 1,1 Millionen Volt/cm zu erwarten sein, während die Versuche eine Feldstärke von nur 0,7 Millionen als Grenze ergaben. Noch auffallender ist die Diskrepanz bei den violetten Komponenten. Die violette π 18-Komponente von $H\gamma$ erreicht die Ionisationsgrenze bei 2,1 Millionen, verschwindet aber schon bei 1,0 Millionen Volt/cm.

* H. Rausch v. Traubenberg, R. Gebauer, G. Lewin, Die Naturwissensch. **18**, 417, 1930.

In einer früheren Arbeit* hatte Verfasser versucht, das Problem auf Grund der Schrödingerschen Wellenmechanik in Angriff zu nehmen und das Heruntersinken der Intensität auf die Ausbildung einer weit ausgedehnten „äußeren Ladungswolke" zurückzuführen, die von den peripheren Teilen des Atoms bis zur positiven Platte reicht und infolge Aufnehmen eines Teiles der Ladung eine Schwächung des wechselseitigen elektrischen Momentes (der Übergangswahrscheinlichkeiten) bedingt.

Es sind jedoch zwei Momente da, die das direkte Eingreifen dieser äußeren Ladungswolke, gehörend zu den stationären Zuständen beim Vorhandensein eines elektrischen Feldes, illusorisch machen.

1. Es ist physikalisch unzulässig, die begrenzenden Kondensatorplatten durch stationäre Randbedingungen zu ersetzen, um zu den stehenden Wellen der stationären Zustände zu kommen. Das würde einer Reflexion der Wellen und nicht einer Leitfähigkeitsbedingung gleichkommen. Auf diese Tatsache hat mich in gelegentlichen Besprechungen Prof. Madelung aufmerksam gemacht.

2. Die Ausbildung der Ladungswolke in ihren äußeren Teilen kann nicht als momentan angenommen werden. Es ist vielmehr zu berücksichtigen, daß zu Anfang die Ladung im inneren Gebiet sitzt und erst allmählich hinauswandert. Da die Lebensdauer des angeregten Zustandes sowieso sehr klein ist, kommt es darauf an, wie groß die Ladungsmenge ist, die in dieser Zeit nach außen abdiffundiert und für die Ausstrahlung verloren geht.

Diese entscheidende Einsicht, daß hier ein wesentlich *dynamisches* Problem vorliegt und die Lebensdauer der angeregten Zustände eine ausschlaggebende Rolle spielt, verdanke ich Prof. Born und Prof. Franck in Göttingen gelegentlich eines dort gehaltenen Vortrages. Ihre Bemerkungen haben mir erst die richtige Art der Behandlung angewiesen. In einer Arbeit von Born über den radioaktiven Kernzerfall** ist das Problem in seinen wesentlichen Zügen schon geklärt und gelöst. Die vorliegende Arbeit schlägt nur in der mathematischen Methodik einen etwas anderen Weg ein, der für die Anwendung auf das hier in Frage stehende Problem einfacher und unmittelbarer zu sein scheint.

*1. Verwaschene Spektralterme****. Es ist schon in der früheren Arbeit auf die Eigentümlichkeit des äußeren elektrischen Feldes hingewiesen

---

* ZS. f. Phys. **62**, 518, 1930. Im folgenden als I zitiert.

** Ebenda **58**, 306, 1929.

*** Über verwaschene Eigenwerte vgl. auch E. Schrödinger, Berl. Ber. 1929, S. 668.

worden, die darin besteht, daß es das diskrete Termspektrum in ein *kontinuierliches* verwandelt. Es liegt dabei ein Kontinuum spezifischer Art vor, das sich in seinen Eigenschaften in typischer Weise unterscheidet von dem normalen, die Fortsetzung des Linienspektrums bildenden kontinuierlichen Spektrum.

Unsere Differentialgleichung, deren Eigenfunktionen wir betrachten wollen, sei durch Elimination der ersten Ableitung schon in die Normalform:

$$u'' + (E - U)\, u = 0 \qquad (1)$$

übergeführt. U bedeutet die potentielle Energie als Funktion der unabhängigen Veränderlichen x, E ist die Energiekonstante. Die Differenz $E - U$ entspricht also (in den erforderlichen Einheiten) der kinetischen Energie im korrespondierenden mechanischen Bild, sie wurde in einer früheren Arbeit*, abgesehen von einem Maßstabfaktor, mit $W(x)$ be-

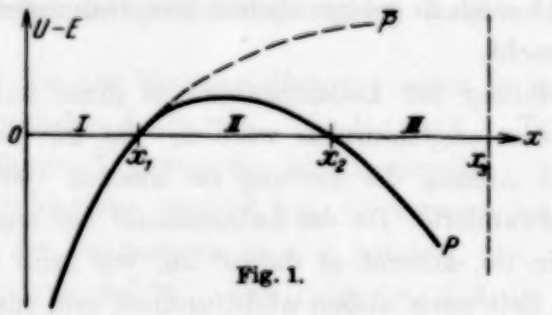


Fig. 1.

zeichnet. In Übereinstimmung mit dem üblichen Gebrauch in der Literatur werden wir im folgenden die *negative* kinetische Energie, also $U - E$ zur Darstellung bringen, also mit der potentiellen Energie selbst, nicht mit ihrem negativen Betrag, operieren. Die Variable x soll, entsprechend den Verhältnissen, wie sie für die physikalische Anwendung hauptsächlich in Frage kommen, auf der einen Seite begrenzt, auf der anderen Seite unbegrenzt sein, also etwa von 0 bis ∞ gehen. An der Stelle $x = 0$ sei eine Randbedingung vorgeschrieben, etwa dadurch, daß $U(x)$ dort unendlich wird. Das bedingt eine ganz bestimmte Phase für die Funktion an dieser Stelle**, ist also einer normalen Randbedingung (Reflexions- oder Absorptionsbedingung) äquivalent.

Während nun in einem gewöhnlichen Kontinuum von der Art des Fourierschen Integrals die Funktion $U - E$ dauernd negativ bleibt — also optisch gesprochen der Brechungsindex dauernd reell ist —, liegt hier der Fall vor, daß ein Zwischenstück da ist zwischen x_1 und x_2 mit

* ZS. f. Phys. **65**, 431, 1930. Im folgenden als II zitiert.
** Siehe II, S. 443.

einem Durchgriff ins Positive — optisch gesprochen ein Absorptionsgebiet. Würde die Funktion überhaupt nicht mehr ins Negative zurückkehren, sondern von der Art der gestrichelten Kurve $\overline{P}$ dauernd positiv bleiben und so ins Unendliche gehen, so hätten wir ein diskretes Eigenwertspektrum. In unserem Falle aber wird das Absorptionsgebiet durch ein drittes Gebiet abgelöst (nämlich über den Punkt x_2 hinaus), in dem der Brechungsindex wieder reell wird. Unser kontinuierliches Spektrum steht nun mit dem diskreten Spektrum der Kurve $\overline{P}$ in enger Beziehung. Wir könnten die Situation charakterisieren am Beispiel einer Hohlraumstrahlung, bei der die spiegelnden Wände nicht vollständig reflektieren. Das bedingt nicht das Auftreten von neuen Frequenzen, sondern ein *Unscharfwerden* der bei vollständiger Reflexion scharfen Frequenzen. Ein kontinuierliches Spektrum dieser Art — wir wollen es als „selektives Kontinuum" bezeichnen — nimmt also eine Mittelstellung ein zwischen einem diskreten Linienspektrum und einem wirklichen vollbesetzten Kontinuum, indem die ausgezeichneten Lagen der Eigenwerte erhalten bleiben und nur eine mehr oder weniger große *Verwaschung* hinzukommt. Die Unschärfe wird um so größer, je flacher oder schmäler der „Potentialberg" zwischen x_1 und x_2 verläuft.

Die Möglichkeit, unser Kontinuum dadurch zu charakterisieren, daß wir die Eigenwerte angeben, die zur Kurve $\overline{P}$ gehören und dann die Unschärfe hinzufügen, mit der die Terme auftreten, liegt darin begründet, daß diese Unschärfe ganz unabhängig wird davon, was für eine Funktion analysiert werden soll, vielmehr a priori schon durch den Verlauf der Potentialfunktion anzugeben ist. Es muß nur die eine Bedingung erfüllt sein, daß die zu analysierende Funktion ganz im *inneren* Gebiet gelegen sei, d. h. in ihrem wesentlichen Teile noch *vor* dem Punkt x_1 verlaufen, dann aber gegen 0 abklingen soll. Diese Bedingung ist praktisch in der Tat immer erfüllt, da z. B. bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit aus dem wechselseitigen Moment immer das elektrische Moment des „inneren Zustandes" als die zu analysierende Funktion aufgefaßt werden kann*.

Wir verstehen diesen Sachverhalt, wenn wir uns den Gang zweier benachbarter Eigenfunktionen unseres Kontinuums vergegenwärtigen. Beim gewöhnlichen Fourierschen Integral, gebildet aus den trigonometrischen Funktionen, oder beim gewöhnlichen Kontinuum, das den Hyperbelbahnen entspricht, sind zwei benachbarte Eigenfunktionen in ihrem ganzen Verlauf nur sehr wenig voneinander verschieden. Betrachten wir hin-

* Siehe etwas ausführlicher die Darstellung in I, S. 524.

gegen die Situation in unserem Falle. Greifen wir diejenige Eigenfunktion heraus, die gerade zum „richtigen" Eigenwert gehören soll, d. h. zum Eigenwert des diskreten Spektrums der Kurve $\bar{P}$*. Diese Funktion klingt zwischen x_1 und x_2 exponentiell ab und kommt mit sehr kleiner Amplitude im dritten (wieder periodisch gewordenen) Gebiet III über x_2 hinaus an. Nehmen wir nun einen benachbarten Eigenwert. Die zu ihm gehörende (noch nicht normierte) Eigenfunktion soll bei $x = 0$ etwa mit der früheren Amplitude anfangen. Die beiden Funktionen unterscheiden sich im ersten Gebiet nur sehr wenig voneinander. Zwischen x_1 und x_2 kommt aber für die zweite Funktion ein exponentiell *wachsender* Anteil hinzu, sie ereicht also das Gebiet III mit einer *sehr großen* Amplitude. Die beiden Funktionen unterscheiden sich also hier um einen großen Amplitudenfaktor.

Es soll jetzt eine beliebige Funktion, die im inneren Gebiet I verläuft, nach dem orthogonalen Eigenfunktionensystem unseres Problems zerlegt werden. Um das Kontinuum zu umgehen und durch ein dichtes Linienspektrum zu ersetzen, denken wir uns an einer willkürlichen Stelle x_3 eine Grenze gesetzt, etwa mit der Randbedingung, daß die Funktion dort verschwinden soll. Die Grenze können wir dann beliebig hinausschieben und so zum Kontinuum übergehen. Die Entwicklungskoeffizienten der gegebenen Funktion nach unseren noch nicht normierten Eigenfunktionen bestimmen sich dann in bekannter Weise durch ein Integral über das Produkt der gegebenen Funktion mit der betreffenden Eigenfunktion, wobei noch durch das „Normierungsintegral"

$$N_i = \int \varphi_i^2 \, dx \tag{2}$$

zu dividieren ist. Wie verhalten sich nun unsere beiden eben herangezogenen Eigenfunktionen? Das Zählerintegral bleibt in beiden Fällen fast identisch, da in dem Gebiet, über das überhaupt zu integrieren ist, die beiden Funktionen sehr nahe übereinstimmen. Das Nennerintegral jedoch ist sehr verschieden, da hier die Integration über das Außengebiet wesentlich ins Gewicht fällt. Wir brauchen uns also nur um das *Nenner*integral zu kümmern. Dieses enthält aber gar nicht die gegebene Funktion und wird allein durch die Eigenfunktionen selbst bestimmt. Haben wir also den Entwicklungskoeffizienten nach der „Haupteigenfunktion", so können wir alle Entwicklungskoeffizienten der benachbarten Funktionen a priori angeben, da sie sich nur um einen Faktor unterscheiden, der durch die Normierungsintegrale bestimmt wird.

* Wie die Kurve $\bar{P}$, die in ihrem ersten Teil mit P zusammenfallen muß, im weiteren verläuft, ist gleichgültig, wenn sie nur immer positiv bleibt.

Wir können also das Entwicklungsproblem so lösen, daß wir vorerst nach den *diskreten* Eigenwerten und Eigenfunktionen des koordinierten Problems mit der Kurve $\overline{P}$ analysieren, und nun nachträglich die benachbarten Eigenfunktionen, die infolge der tatsächlich gegebenen Kurve P hinzukommen, mit a priori angebbaren „Gewichtsfaktoren" hinzufügen. Spektroskopisch bedeutet das, daß wir erst die Lage und Gesamtintensität der Spektrallinien bestimmen, dann ihre Breite hinzufügen, die durch den „Potentialberg" zwischen x_1 und x_2 bedingt wird.

Diese Gewichtsfaktoren wollen wir jetzt näher berechnen. Wir benutzen hierzu eine approximative Darstellung der Eigenfunktionen, die eine praktisch vollständig ausreichende Genauigkeit gewährt*. Man kann im periodischen Gebiet die Lösung der Differentialgleichung auffassen als eine Schwingung mit variabler Amplitude und Phase. Die Amplitude ist dabei gegeben durch

$$\frac{C}{\sqrt[4]{E-U}}, \tag{3}$$

während die Phase durch das Integral

$$\int \sqrt{E-U}\,dx \tag{4}$$

bestimmt wird. Im ersten Gebiet haben wir also die Darstellung

$$u(x) = \frac{C_1}{\sqrt[4]{E-U}}\, e^{\pm i \int \sqrt{E-U}\,dx}. \tag{5}$$

Handelt es sich um die Berechnung des Normierungsintegrals, so kann man in Anbetracht des rasch oszillierenden Charakters des periodischen Faktors die Amplitude innerhalb einer Periode konstant betrachten. Zur Berechnung des Normierungsintegrals (2) braucht man also nur über das Quadrat der Amplitude zu integrieren, versehen mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ als Mittelwert von $\sin^2 x$.

Wir setzen folgende Integrale an:

$$I_1 = \int_0^{x_1} \frac{dx}{\sqrt{E-U}}, \tag{6}$$

$$I_3 = \int_{x_2}^{x_3} \frac{dx}{\sqrt{E-U}} \tag{7}$$

* Vgl. II, S. 440, Gleichung (20).

und fügen der Vollständigkeit halber gleich noch ein später zu gebrauchendes weiteres Integral hinzu, das definiert sei durch:

$$I_2 = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U - E}\, dx. \tag{8}$$

Der willkürliche Amplitudenfaktor C_1 im Ausdruck (5) soll dadurch normiert werden, daß die Haupteigenfunktion, also diejenige Eigenfunktion, die zur Kurve $\overline{P}$ gehört und die in ihrem ersten periodischen Teil auch gleichzeitig eine Eigenfunktion für die wirkliche Kurve P ist, auf 1 normiert sei. Da die Funktion im Absorptionsgebiet rasch gegen 0 fällt, genügt es für das Normierungsintegral, nur das erste periodische Gebiet in Rechnung zu ziehen, und wir erhalten so für C_1 folgende Bestimmungsgleichung:

$$\tfrac{1}{2} I_1 C_1^2 = 1 \tag{9}$$

oder

$$C_1^2 = \frac{2}{I_1}. \tag{9a}$$

Wir verfolgen den weiteren Verlauf der Funktion, und zwar in ihrer Beziehung zur wirklichen Kurve P. Auch im Gebiet II zwischen x_1 und x_2 kann man die asymptotische Darstellung verwenden in der Form

$$u(x) = \frac{C_2}{\sqrt[4]{U - E}}\, e^{\pm i \int_{x_1}^{x} \sqrt{U-E}\, dx}. \tag{10}$$

Nur in der unmittelbaren Umgebung von x_1 und x_2 versagt diese Darstellung, und zwar auf beiden Seiten. An ihre Stelle tritt eine in der früheren Arbeit mit $w(x)$ bezeichnete Funktion*, die dort ausführlich behandelt wurde. Die Überführung der asymptotischen Form im Gebiet I in die asymptotische Form im Gebiet II geschieht nun so, daß wir die asymptotische Darstellung auf beiden Seiten an die asymptotische Darstellung der Funktion $w(x)$ anschließen. Die Haupteigenfunktion, die uns hier beschäftigt, ist dadurch charakterisiert, daß von den beiden möglichen Formen der $w(x)$-Funktionen gerade $w_1(x)$ in Frage kommt**, das im aperiodischen Gebiet einen exponentiell *fallenden* Charakter hat. Es kommt darum in der Formel (10) im Exponenten das *negative* Vorzeichen in Frage, und was die Konstante C_2 anbelangt, so erkennen wir aus der asymptoti-

* Siehe I, S. 532, II, S. 438.
** Vgl. die Tabelle in II, S. 438.

schen Tabelle, daß die Amplitude mit dem Faktor $\frac{1}{2}$ aus dem Periodischen ins Aperiodische übergeht. Das ergibt also:

$$C_2 = \tfrac{1}{2} C_1. \tag{11}$$

Nun kommen wir ins dritte, wiederum periodische Gebiet und benutzen das Verfahren von neuem, nur in umgekehrter Reihenfolge. Im dritten Gebiet können wir wieder setzen:

$$u(x) = \frac{C_3}{\sqrt[4]{E-U}} e^{\pm i \int_{x_2}^{x} \sqrt{E-U}\, dx} \tag{12}$$

und müssen nun Amplitude und Phase an das schon bekannte zweite Gebiet anschließen. Der Übergang wird hier durch die Funktion $w_2(x)$ geleistet*, da, vom Periodischen ins Aperiodische schauend, die Funktion exponentiell *ansteigt*. Aus der asymptotischen Tabelle erkennen wir, daß die Amplitude im Verhältnis $1 : -1$ übergeht ($2 \sin \pi/6 = 1$). Der Amplitude C_2 am Anfang des Gebiets II entspricht aber am Ende desselben Gebiets der Ausdruck:

$$C_2 e^{-\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U-E}\, dx}, \tag{13}$$

so daß wir erhalten:

$$C_3 = -C_2 e^{-\int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U-E}\, dx}, \tag{14}$$

und was die Phase anbelangt, haben wir zu schreiben:

$$u(x) = \frac{C_3}{\sqrt[4]{E-U}} \sin\left(\int_{x_2}^{x} \sqrt{E-U}\, dx - \frac{\pi}{4}\right). \tag{15}$$

In ganz ähnlicher Weise haben wir vorzugehen zur Bestimmung des Verlaufs einer Eigenfunktion, wenn wir uns vom ausgezeichneten „Haupteigenwert" E um einen gewissen Betrag ΔE entfernen. Dieser Betrag braucht nur klein zu sein. Denn schon bei einem einigermaßen ausgedehnten „Potentialberg" wird die Verwaschung nur gering, der „Gewichtsfaktor" geht, wie wir sehen werden, rasch gegen 0. (Würden x_1 und x_2 allzu nahe aneinander heranrücken, so würde sowieso die ganze asymptotische Behandlung ihre Berechtigung verlieren.)

* Siehe die beiden unteren Kurvenzüge der Fig. 2 in I, S. 532.

Bei einer solchen Änderung von E ändert sich etwas die Phase, mit der die Funktion bei x_1 ankommt. Da die Phase durch das Integral (4) gegeben wird, können wir die Phasenänderung leicht berechnen, indem wir berücksichtigen, daß an der Stelle $x = 0$ eine *feste* Phase vorgeschrieben ist. Bezeichnen wir die Phasenänderung an der Stelle x_1 mit γ, so ergibt sich unmittelbar:

$$\gamma = \frac{1}{2}\int_0^{x_1} \frac{dx}{\sqrt{E-U}}\,\Delta E = \frac{1}{2} I_1 \cdot \Delta E. \tag{16}$$

Diese Phasenänderung bewirkt nun das Auftreten der zweiten Lösung $w_2(x)$ in der Umgebung von x_1, und zwar mit der Amplitude $C_1\gamma$. Entsprechend tritt im Punkt x_2 jetzt $w_1(x)$ in Aktion. Wir können also auch jetzt wieder genau nach dem früheren Schema die erforderlichen asymptotischen Anschlüsse vornehmen, wobei nur die Reihenfolge vertauscht ist in den Punkten x_1 und x_2. Wir erhalten:

$$C_2' = -C_1' = -C_1\gamma, \tag{17}$$

$$C_3' = 2C_2' e^{+\int_{x_1}^{x_2}\sqrt{U-E}\,dx} \tag{18}$$

Und was die Phase anbelangt, erscheint die Lösung im Gebiet III jetzt in folgender Form:

$$u(x) = \frac{C_3'}{\sqrt[4]{E-U}} \cos\Big(\int_{x_2}^{x}\sqrt{E-U}\,dx - \frac{\pi}{4}\Big). \tag{19}$$

Die beiden Teillösungen (15) und (19) kann man in eine einzige vereinigen, und wir erkennen, daß das Quadrat der resultierenden Amplitude dabei gegeben wird durch:

$$\frac{C_3^2 + C_3'^2}{\sqrt{E-U}}. \tag{20}$$

Nun ist alles bereit, um das uns interessierende Normierungsintegral (2) zu bestimmen. Im ersten Gebiet bekommen wir 1, das zweite Gebiet können wir vernachlässigen, im dritten Gebiet entsteht:

$$\frac{1}{2}(C_3^2 + C_3'^2)\int_{x_2}^{x_3}\frac{dx}{\sqrt{E-U}} = \frac{1}{2}(C_3^2 + C_3'^2)\, I_3. \tag{21}$$

Das gesamte Normierungsintegral wird also:

$$N = 1 + \tfrac{1}{2}(C_3^2 + C_3'^2)\, I_3. \tag{22}$$

Hier wird die 1 gegenüber dem zweiten Glied vernachlässigbar, wenn man den Punkt x_3 immer weiter hinausrückt, da dann I_3 immer mehr anwächst.

Wir führen folgende Bezeichnung ein:

$$X = \frac{1}{2 I_1} e^{-2 I_2}. \tag{23}$$

Man findet dann leicht die Beziehungen:

$$C_3^2 = X, \tag{24}$$

$$C_3'^2 = \frac{1}{X} C_1^4 \gamma^2 = \frac{1}{X} (\Delta E)^2, \tag{25}$$

und so können wir unser Normierungsintegral in folgender Form schreiben:

$$N = \tfrac{1}{2} X \left[1 + \left(\frac{\Delta E}{X}\right)^2\right] I_3. \tag{26}$$

Die Änderung ΔE des Eigenwertes kann nicht beliebig sein. An der Stelle x_3 haben wir ja eine Grenze mit einer Randbedingung, die eine feste Phase vorschreibt. Es sind also nur solche Eigenwerte zugelassen, für welche die Phasenänderung an der Stelle x_3 ein ganzes Vielfaches von π beträgt. Diese Phasenänderung berechnet sich ganz analog, wie wir im ersten Gebiet γ bestimmt haben:

$$\frac{1}{2} \int_{x_2}^{x_3} \frac{dx}{\sqrt{E - U}} \Delta E = \frac{1}{2} I_3 \Delta E. \tag{27}$$

(Die kleine Änderung der Phase, die schon an der Stelle x_2 da ist, können wir nämlich vernachlässigen, wenn wir x_3 immer weiter hinausrücken.) Wir erhalten somit folgendes Auswahlprinzip für die möglichen Änderungen von E:

$$\tfrac{1}{2} I_3 \Delta E = n \pi \tag{28}$$

oder:

$$\Delta E = n \frac{2\pi}{I_3}. \tag{28a}$$

Die einzelnen Linien dieses Spektrums rücken also mit wachsendem I_3 immer näher aneinander heran und wir können zur spektralen *Dichte* übergehen. Setzen wir noch

$$\Delta E = \omega, \tag{29}$$

so erhalten wir als Gewichtsfaktor $1/N$ für einen Spektralterm, der zwischen ω und $\omega + d\omega$ liegt, den Ausdruck:

$$\frac{1}{\pi} \frac{d\omega}{X\left(1 + \frac{\omega^2}{X^2}\right)}, \tag{30}$$

der die willkürliche Grenze an der Stelle x_3 nun nicht mehr enthält.

Wir haben damit die gewünschte „Verwaschung" des Spektralterms bzw. Eigenwertes berechnet. Unser Ausdruck (30) heißt nämlich folgendes: Nachdem wir nach den diskreten Eigenfunktionen der Kurve $\overline{P}$ entwickelt haben, erhalten wir die Entwicklung nach den Eigenfunktionen der Kurve P, indem wir bei unveränderten Entwicklungskoeffizienten jede einzelne von den bis dahin benutzten (normierten) Eigenfunktionen ersetzen durch die neue kontinuierliche Schar von Eigenfunktionen, die sich um den Haupteigenwert $\omega = 0$ gruppieren, jede multipliziert mit dem ihr zugehörenden Faktor (30) und dann integriert über ω. In dieser Form erscheint das Fouriersche Integral dieses Kontinuums spezieller Art, das somit in naher Beziehung zu einer Fourierschen *Summe* mit diskret verteilten Eigenwerten steht und nur die *Nachbarschaft* dieser Eigenwerte praktisch besetzt hat. Die Normierung der hier benutzten Eigenfunktionen geschah dabei in der Weise, daß das Normierungsintegral des *inneren* (periodischen) Gebietes auf 1 gebracht wurde*.

Der Ausdruck (30) gibt gleichzeitig die Intensitätsverteilung einer Spektrallinie auf einen endlichen Frequenzbereich $\omega = h\Delta\nu$ in der Umgebung des Maximums $\Delta\nu = 0$, in der Weise, daß auf den Frequenzbereich zwischen ω und $\omega + d\omega$ die Intensität (30) kommt. Integrieren wir über ω von $-\infty$ bis $+\infty$, so ergibt sich 1, d. h. die *Gesamtintensität*

* Das hier behandelte selektive Kontinuum beherrscht auch den sogenannten „Auger prozeß". Man kann die Gebiete I und III als getrennt betrachten und das Gebiet II als schwache Kopplung zwischen ihnen auffassen. Man pflegt dann von einem „wellenmechanischen Resonanzeffekt" zu sprechen, bei dem das Elektron „strahlungslos" in einen solchen Zustand des Kontinuums übergeht, das mit dem ursprünglichen in Resonanz steht. Tatsächlich ist von einem wirklichen „Übergang" im Sinne eines Austausches von Quantenzuständen keine Rede. Vielmehr ist von Anfang an eine schmale Gruppe benachbarter Quantenzustände angeregt und bleibt auch dauernd angeregt. Diese Zustände als stehende Wellen schwingen mit etwas verschiedener Frequenz, und so kommt es, daß ihre Phasenbeziehungen allmählich abgeändert werden. Während anfänglich die Phasen im Gebiet I sich gegenseitig verstärken, im Gebiet III hingegen durch Interferenz auslöschen, ist nach einiger Zeit die Sache umgekehrt. Das ist der „strahlungslose Übergang" und bedeutet in Wirklichkeit keinen *Resonanz-*, sondern einen *Interferenz*effekt.

ist ebenso groß, als wenn die Kurve $\overline{P}$ mit ihren scharfen Linien vorliegen würde, nur daß diese Intensität jetzt statt einer unendlich scharfen Linie auf einen gewissen endlichen Bereich verteilt ist.

2. *Radioaktiver Zerfall.* Man könnte vermuten, daß die eben behandelte Linienverbreiterung die eigentliche Ursache bildete für das starke Heruntersinken der Emissionslinien des Balmerspektrums in hohen Feldern*. Denn bei starker Verbreiterung der Linien wird die Intensitätsdichte so gering, daß praktisch keine Schwärzung der Platte mehr auftritt, bzw. die Linie im kontinuierlichen Untergrund verschwindet. Der experimentelle Befund zeigt, daß diese Erklärung nicht ausreicht. Die Breite der Linien (im wesentlichen verursacht durch die unvermeidliche Inkonstanz des Feldes) ändert sich nicht beträchtlich in der Nähe der Grenze, die Ränder bleiben scharf, von einem allmählichen Verwaschenwerden ist nichts zu merken. Die Aufnahmen machen unzweideutig den Eindruck, daß die *Gesamtintensität* der Linie eine starke Schwächung erfährt.

Man kommt also hier mit der Betrachtung der *stationären* Zustände nicht aus und muß den *zeitlichen Ablauf* des Strahlungsprozesses berücksichtigen, entsprechend der Auffassung, wie sie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde. Das heißt, wir müssen die zeitabhängige Schrödingersche Gleichung heranziehen und zusehen, was für einen Einfluß der „Potentialberg" zwischen x_1 und x_2 auf den zeitlichen Ablauf der Funktion ausübt.

Dieses ist sehr leicht durchzuführen, nachdem wir die allgemeine Methode der Fourierzerlegung in einem solchen kontinuierlichen Spektrum, wie es hier vorliegt, auseinandergesetzt haben. Analysieren wir nämlich den vorgegebenen Anfangszustand in der angegebenen Weise, so brauchen wir im Sinne der allgemeinen Lösungstheorie der Schrödingerschen Gleichung nur jede Eigenfunktion mit dem ihr zugehörenden Faktor $e^{\frac{2\pi i E}{h}t}$ zu versehen, um schon die Lösung der zeitabhängigen Gleichung zu haben. Wir müssen nur die einzeln für sich schwingenden Quantenzustände zur Interferenz bringen, also die Summation — bzw. in unserem Falle Integration — ausführen.

Damit wir den charakteristischen Einfluß des Potentialberges erkennen, wollen wir annehmen, daß zur Zeit $t = 0$ die Kurve $\overline{P}$ als Potentialkurve vorliegen soll, und wir wollen einen scharfen Quantenzustand dieses

* Vgl. I, S. 541—544.

Problems als Anfangszustand vorschreiben. Die ψ-Funktion würde dann in ihrer Abhängigkeit von Raum und Zeit folgende Form haben

$$\psi(x,t) = u_i(x)\, e^{2\pi i \frac{E}{h} t}. \tag{31}$$

Nun werde vom Augenblick $t = 0$ an die Kurve $\bar{P}$ in die wirkliche Potentialkurve P umgebogen. Wir haben also den Anfangszustand $u_i(x)$ nach unseren kontinuierlichen Funktionen zu analysieren, wobei wir im Sinne des Vorhergesagten nur den Faktor (30) in Anwendung zu bringen brauchen. Die Zerlegung sieht also folgendermaßen aus:

$$u_i(x) = \frac{1}{\pi X} \int \frac{d\omega}{1 + \frac{\omega^2}{X^2}}\, u_i^{(\omega)}(x). \tag{32}$$

Es bedeutet dabei $u_i^{(\omega)}(x)$ die zu $u_i(x)$ benachbarte Schar von Eigenfunktionen. Berücksichtigen wir noch die Bedeutung von $\omega = \Delta E$, so können wir unmittelbar zur Darstellung von ψ in seiner zeitlichen Abhängigkeit fortschreiten, entsprechend der Gleichung (31). Wir erhalten auf diese Weise:

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\pi X} \int \frac{d\omega}{1 + \frac{\omega^2}{X^2}}\, u_i^{(\omega)}(x)\, e^{\frac{2\pi i}{h}(E+\omega)t}. \tag{33}$$

Hinzukommt, daß wir uns nur für die Darstellung von ψ im *ersten* Gebiet interessieren, da für die Ausstrahlung nur dieses Gebiet in Betracht kommt. In diesem Gebiet sind aber die einzelnen Individuen unserer Schar $u_i^{(\omega)}(x)$ nur sehr wenig voneinander verschieden, wir können sie alle unter sich gleichsetzen und auch mit $u_i(x)$ identifizieren. Dann dürfen sie aber auch vor das Integralzeichen herausgehoben werden, und wir erhalten für das Gebiet I folgende Darstellung:

$$\psi(x,t) = \frac{1}{\pi X} u_i(x)\, e^{\frac{2\pi i}{h} t} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h} t\omega}\, d\omega}{1 + \frac{\omega^2}{X^2}}. \tag{34}$$

Sie unterscheidet sich von (31) nur durch das letzte Integral. Dieses Integral kann man leicht durch komplexe Integration auswerten, indem wir den Integrationsweg über den unendlich fernen Halbkreis schließen. Man überzeugt sich leicht, daß man die *obere* Halbebene wählen muß, damit

dieses Stück nichts liefert. Man kann also den Integrationsweg auf den singulären Punkt $\omega = +iX$ zusammenziehen und erhält:

$$\frac{1}{\pi X}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{\frac{2\pi i}{h}t\omega}\,d\omega}{1+\frac{\omega^2}{X^2}} = e^{-\frac{2\pi}{h}Xt}. \tag{35}$$

Das Integral ist übrigens in der mathematischen Literatur als „Laplacesches Integral" wohlbekannt*.

Wir erkennen also, daß das Unscharfwerden der Spektralterme infolge des Potentialberges für die zeitabhängige ψ-Funktion die Bedeutung hat, daß die Schwingungsamplitude einen *Dämpfungsfaktor* bekommt: Die Ladung wandert allmählich hinaus**. Schreiben wir diesen Dämpfungsfaktor in der Form $e^{-\delta t}$, so wird die „Zerfallskonstante" δ:

$$\delta = \frac{2\pi}{h}X. \tag{36}$$

Wir wollen unser Resultat noch dadurch handlicher machen, daß wir zweckentsprechende Dimensionen einführen. Wir benutzten die zeitunabhängige Schrödingersche Gleichung in der Form (1) und betrachteten E als Gesamtenergie, U als potentielle Energie. Das gilt nur, wenn x nicht die normale Längenkoordinate bedeutet, sondern noch einen dimensionierten Faktor erhält, was nicht zweckmäßig ist. Wir wollen x als Längenkoordinate betrachten, aber nicht in der willkürlichen Einheit (Zentimeter) gemessen, sondern unter Einführung einer normalen Längeneinheit, nämlich des Bohrschen Grundradius

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^4} = 0{,}529\cdot 10^{-8}\,\text{cm}. \tag{37}$$

x wird also jetzt dimensionslos und bedeutet das Verhältnis der Längenkoordinate zu a_0. Die Schrödingersche Gleichung erscheint dann in der dimensionslosen Form:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2a_0}{e^2}(U-E)\psi = 0. \tag{38}$$

---

* Siehe z. B. E. Madelung, Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers, 2. Aufl., Berlin, Springer, 1925, S. 20; Courant-Hilbert, Die mathematischen Methoden der Physik, Berlin, Springer, 1924, S. 66.

** Es ist von Interesse, das Resultat des Interferenzprozesses auch im Gebiet III, also im Außenraum zu beobachten. Hier erhält man das Heraustreten eines Wellenzuges, dessen Kopf sich mit der Gruppengeschwindigkeit (also mit der Teilchengeschwindigkeit) nach vorwärts schiebt — als wellenmechanische Repräsentation des aus dem Kern heraustretenden Partikelstromes.

Wir setzen der Abkürzung halber

$$W(x) = \frac{2a_0}{e^2}(U - E). \tag{39}$$

Die Zerfallskonstante erscheint nunmehr in folgender Form:

$$\delta = \frac{\pi e^2}{h a_0} X, \tag{40}$$

wo das nunmehr dimensionslose X ebenso aufzubauen ist, wie bisher, nur mit $W(x)$ an Stelle von $U - E$.

Wir wollen zusammenfassend unser Resultat noch einmal hinschreiben unter Berücksichtigung der Gleichung (23). Wir führen noch die Bezeichnung ein:

$$\varkappa = \frac{\pi e^2}{h a_0} = 2{,}066 \cdot 10^{16}\,\mathrm{sec}^{-1} \tag{41}$$

und erhalten:

$$\delta = \varkappa \frac{e^{-2I_2}}{2I_1} \tag{42}$$

mit folgender Bedeutung der beiden Integrale I_1 und I_2:

$$I_1 = \int_0^{x_1} \frac{dx}{\sqrt{-W}}, \tag{43}$$

$$I_2 = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{W}\, dx. \tag{44}$$

Aus dem hohen numerischen Wert von $\varkappa$ erkennen wir, daß auch noch ein beträchtlicher Potentialberg rasch durchdrungen werden kann.

Wir wollen noch auf einen merkwürdigen Umstand hinweisen, der sehr charakteristisch ist und Beachtung verdient. Es ist auffallend, daß unsere Lösung eine Dämpfung der Amplitude ergeben hat, also etwas, was man bei typisch *irreversiblen* Prozessen, Reibungs- oder Diffusionsvorgängen zu finden gewohnt ist. Die Schrödingersche Wellengleichung enthält aber nichts Irreversibles. Wie ist das zu verstehen? Der Sachverhalt klärt sich auf, wenn wir unsere Lösung über den Anfangszustand hinaus nach negativen Zeiten hin fortsetzen. Man erkennt leicht, daß das Integral der Gleichung (35) in bezug auf die Zeit symmetrisch ist, daß sie eine *gerade* Funktion der Zeit darstellt. Die Gleichung (35) gilt also nur für positive Zeiten, allgemein hätten wir im Exponenten der rechten Seite t durch $|t|$ zu ersetzen. Die Fortsetzung der Funktion ist also einfach eine *Spiegelung* um die Ordinatenachse. Das muß auch so

sein. Die Schrödingersche Gleichung bleibt nämlich invariant, wenn wir gleichzeitig t durch $-t$ und i durch $-i$ ersetzen. Da nun der Phasenfaktor bei dieser Transformation unverändert bleibt, muß der Amplitudenfaktor notwendigerweise eine gerade Funktion der Zeit sein, sonst würden aus einem gegebenen Anfangszustand zwei Lösungen folgen können, was unmöglich ist.

Die ψ-Funktion fällt also nicht einseitig in der Zeit, wir haben vielmehr nach beiden Seiten, sowohl für positive wie für negative Zeiten, einen exponentiellen Abfall (siehe Fig. 2). Dabei müßte allerdings zur Zeit $t = 0$ in der Tangente eine Unstetigkeit auftreten, die in Wirklichkeit offenbar nicht da sein darf. Tatsächlich entsteht sie auch nur durch eine Ungenauigkeit in der Rechnung. Wir erwähnten, daß der Ausdruck (30) nur insofern Berechtigung hat, als ω eine *kleine* Größe ist. Bei großem ω

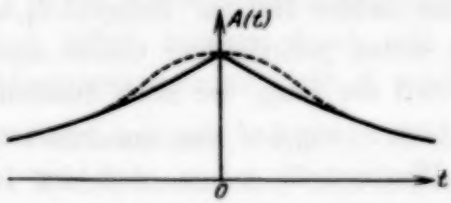


Fig. 2.

haben wir gar kein Recht mehr, den Gewichtsfaktor allein auf Grund des Normierungsintegrals festzulegen. Der wirkliche Gewichtsfaktor fällt *stärker* gegen 0. Wir dürfen also gar nicht zwischen $-\infty$ und $+\infty$ integrieren, wie wir es taten, sondern müssen zwischen endlichen Grenzen bleiben*. Für größere Zeiten ist dieser Umstand praktisch belanglos, nur die unmittelbare Umgebung von $t = 0$ wird durch diese Einschränkung getroffen. Bleiben wir zwischen endlichen Grenzen, so fällt die Singularität bei $t = 0$ sofort weg, die Tangente fängt jetzt *horizontal* an, wir erhalten eine Kurve, wie sie in Fig. 2 gestrichelt angedeutet ist. Die Möglichkeit einer Spiegelung nach der negativen Zeitachse wird jetzt selbstverständlich, und die Tatsache, daß, von negativen Zeiten kommend, ein exponentielles *Ansteigen* der Amplitude zu verzeichnen ist, das nach Erreichen eines Maximums in einen exponentiellen Abfall übergeht, bringt den reversiblen Charakter der Schrödingerschen Wellengleichung zum Ausdruck und unterscheidet den Vorgang scharf von einem gewöhnlichen Diffusionsprozeß. Der physikalische Sinn dieser Reversibilität ist der, daß bei Umkehr der Richtung des aus dem Kern austretenden Partikelstromes der radioaktive Abbau in einen radioaktiven Aufbau umgewandelt wird. Beim

* Siehe hierzu den Nachtrag am Schluß der Arbeit.

Bombardieren des Kernes mit α-Strahlen kann der Kern in derselben Weise ein α-Teilchen in sich aufnehmen, wie er beim spontanen Zerfall dasselbe abgibt. Zwischen Abbau und Aufbau besteht Resonanz im selben Sinne, wie bei der optischen Emission und Absorption: es kann nur ein solches Teilchen in den Kern eingebaut werden, das mit der richtigen Geschwindigkeit angelaufen kommt, nämlich mit derselben Geschwindigkeit, wie sie ein Teilchen besitzt, das beim spontanen Zerfall aus dem Kern herausfliegt.

Auf dem hier skizzierten Wege erhält die von Gamow* und von Condon und Gurney** begründete wellenmechanische Theorie des radioaktiven Zerfalls ihre exakte mathematische Formulierung.

Für die Zerfallskonstante δ sind zwei Faktoren bestimmend. Einmal Höhe und Breite des Potentialberges, wie er sich im Exponenten des e-Faktors äußert. Das andere Mal das Integral I_1, das vom Verlauf der Potentialfunktion im ersten periodischen Gebiet abhängt. Je kleiner I_1 wird, um so größer wird der Berg, der noch durchdrungen werden kann. Wir werden in der Anwendung auf das uns interessierende Problem der Emissionslinien des Wasserstoffs sehen, daß der höhere Potentialberg, der bei der äußersten violetten Aufspaltungskomponente noch bewältigt wird gegenüber dem entsprechenden Berg bei der äußersten roten Komponente, gerade auf diesen Umstand zurückgeht.

Wir können dem Integral I_1 eine sehr einfache anschauliche Deutung geben, wenn wir an das mechanische Bild denken, das dem wellenmechanischen Problem zugeordnet ist. In der mechanischen Uminterpretation ist ja $E - U$ nichts anderes als die kinetische Energie des bewegten Massenpunktes. Die zu integrierende Größe ist also, von einem Faktor abgesehen, Wegelement dividiert durch Geschwindigkeit. Es bedeutet aber

$$\int_0^{x_1} \frac{ds}{v} = \int_0^{x_1} dt = \frac{T}{2} \tag{45}$$

einfach die Zeit einer halben Schwingung, nämlich die Zeit, die der Punkt braucht von der einen „Wand" $x = 0$ bis zur anderen Wand $x = x_1$,

* ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928 und eine Reihe späterer Arbeiten. Für die Durchführung des Problems bei speziellen schematisierten Potentialschwellen vgl. M. v. Laue, ebenda **52**, 726, 1928; Th. Sexl, ebenda **56**, 62, 1929 u. a. Die Anführung der gesamten Literatur an dieser Stelle dürfte sich erübrigen, da die vorliegende Behandlung des Problems als Interferenzphänomen einer gleichzeitig angeregten kohärenten Wellengruppe, soweit Verfasser bekannt ist, noch neu sein dürfte.

** Nature **122**, 439, 1928; Phys. Rev. **33**, 127, 1929.

zwischen denen er hin und her läuft. Die Zerfallskonstante δ wird also proportional zur Umlaufsfrequenz ν des schwingenden Punktes und wir können, wie man leicht näher ausführen kann, unsere Formel (42) in folgende sehr einfache Form schreiben:

$$\delta = \tfrac{1}{2}\, e^{-2 l_2}\, \nu. \tag{46}$$

Im „Partikelbild" können wir diese Formel sehr einfach interpretieren, indem wir uns vorstellen, daß bei jedem „Anstoß" an die nicht vollkommen reflektierende Wand $x = x_1$ (bei $x = 0$ ist die Reflexion vollkommen wegen der Singularität des Potentials) ein kleiner Bruchteil der Ladung wegfliegt und die Ladung im Innern auf diese Weise allmählich immer geringer wird*. Dieser Bruchteil ist gerade der e-Faktor: $e^{-2 l_2}$, der also im mechanischen Bilde auch eine sehr einfache einleuchtende Bedeutung erhält. Den Faktor $\frac{1}{2}$ haben wir absichtlich weggelassen. Die Ladung ist nämlich nicht durch ψ selbst, sondern durch $\psi\bar{\psi}$ charakterisiert. Für $\psi\bar{\psi}$ ist aber die Abklingungskonstante nicht δ, sondern $2\,\delta$.

3. Präionisation, Prädissoziation. Ein Atom im elektrischen Felde gibt ein vollständiges Modell ab für den radioaktiven Kernzerfall. Was dort im Kern vor sich geht, geschieht beim Atom in den äußeren Elektronenhüllen. Während aber im Grundzustand diese (praktisch erst in enormen Feldern bemerkbar werdende) *spontane Ionisation* („Präionisation") ungestört vor sich geht, ist die Situation in den gehobenen Zuständen insofern anders, als diese Zustände nur sehr kurze Zeit existenzfähig bleiben, um dann durch Strahlung zu zerfallen. Die Ionisation kann sich also nur dann bemerkbar machen, wenn die Zerfallskonstante so groß wird, daß schon innerhalb der Lebensdauer des angeregten Zustandes eine merkliche Ionisation da ist. Wir können im Sinne der Wienschen Abklingungsversuche** den Strahlungszerfall eines angeregten Zustandes selbst wieder als einen radioaktiven Zerfallsprozeß darstellen, dessen Zerfallskonstante 2α, die reziproke Lebensdauer, nach den Versuchen von Wien von der Größenordnung 10^8 pro sec ist. Das bedeutet, daß, wenn N_0 die Zahl der angeregten Zustände ist, in der Zeit zwischen t und $t + dt$ die Menge

$$2\alpha N_0 e^{-2\alpha t} dt \tag{47}$$

---

* Der erste horizontale Teil der Zerfallskurve bedeutet dann gewissermaßen die Zeit, die die Partikel braucht, um zum ersten Male an die Wand zu gelangen. In der Tat zeigt die Rechnung, daß das Umbiegen des horizontalen Anlaufs der Fig. 2 in die Exponentialkurve von der Größenordnung der halben Schwingungsdauer ist.

** Ann. d. Phys. **60**, 597, 1919; **66**, 229, 1921.

zur Ausstrahlung kommt. Da nun die ausgestrahlte Lichtintensität zur Amplitude von ψ^2 proportional ist, diese aber bis dahin auf den Bruchteil $e^{-2\delta t}$ heruntergesunken ist, haben wir als „effektive Zahl" der zwischen t und $t + dt$ zerfallenden Atome anzusetzen:

$$2\alpha N_0 e^{-2(\alpha+\delta)t}\, dt. \tag{48}$$

Integriert über t ergibt sich als effektive Gesamtzahl:

$$N = N_0 \frac{\alpha}{\alpha + \delta}. \tag{49}$$

Das bedeutet aber, daß die aus der Übergangswahrscheinlichkeit berechnete normale Linienintensität J_0 infolge der „Präionisation" noch mit einem Schwächungsfaktor zu versehen ist, um zur effektiven Intensität J zu kommen:

$$J = \frac{1}{1 + \frac{\delta}{\alpha}} J_0. \tag{50}$$

Aus dieser Formel* ersehen wir, daß die Intensität der Emissionslinien in ausschlaggebendem Maße von der Lebensbauer $1/2\alpha$ des angeregten Zustandes abhängt. Die Zerfallskonstante δ und damit auch die Verwaschung der stationären Zustände kann noch ganz klein sein und doch schon eine merkliche Schwächung eintreten, wenn nur die Lebensdauer entsprechend groß ist. Umgekehrt können die Emissionslinien stark an Intensität zunehmen durch Heruntersetzen der Lebensdauer. Man kann das sehr schön verfolgen an einer etwas anderen Erscheinung, die zu unserem Problem nahe Beziehungen hat, nämlich auf dem Gebiet der von Henry entdeckten, dann von Bonhoeffer und Farkas, Kronig, Herzberg und anderen theoretisch und experimentell erforschten „Prädissoziation". Das vorzeitige Zerfallen des Moleküls entspricht vollständig dem spontanen Zerfall des Atoms im elektrischen Felde, mit dem einen Unterschied, daß dort schon die vorhandenen Kräfteverhältnisse jenen Potentialberg erzeugen, den wir beim Atom erst durch Einschalten eines elektrischen Feldes herstellen müssen.

Der Zusammenhang mit dem radioaktiven Zerfall wird auf folgendem Wege hergestellt: Die Gruppen von Kernschwingungen des Moleküls,

* Eine konsequente wellenmechanische Theorie müßte natürlich diese naive Einführung der Lebensdauer ersetzen durch eine Behandlung der Kopplung zwischen Materie und Strahlungsfeld im Sinne der Theorie von Weisskopf u. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930, die auf die Diracsche Lichttheorie aufgebaut ist. Die wesentlichen Züge der Vorgänge dürften aber schon durch die hier gegebene elementare Betrachtung wiedergegeben werden.

die zu verschiedenen Elektronenzuständen gehören, sind nur in erster Näherung voneinander unabhängig, in Wirklichkeit besteht zwischen ihnen eine schwache Wechselwirkung. Man kann bei Anregung eines Elektronensprunges die Kernschwingungen des gehobenen Zustandes als „Gebiet I" betrachten, die Schwingungen des Grundzustandes mit dem anschließenden Kontinuum* als „Gebiet III", die schwache Koppelung zwischen ihnen als „Gebiet II". Ein scharfer Quantenzustand des angeregten Moleküls würde auch hier wieder eine gleichzeitige schwache Anregung des Kontinuums bedingen, was aber nicht sein kann, da zur Zeit $t = 0$ das Kontinuum bestimmt nicht angeregt ist. Auch hier muß also die gleichzeitige Anregung einer kohärenten schmalen Wellengruppe (die eine Verwaschung der Terme, also ein Verlorengehen der Feinstruktur bedingt), durch Interferenz dafür sorgen, daß im Anfangszustand das Kontinuum unangeregt ist, während derselbe Interferenzeffekt durch allmähliches Aufschaukeln nach einiger Zeit zur Folge hat, daß die Ladung nach außen abgewandert — also das Molekül zerfallen ist.

Während nun bei solcher Prädissoziation die Molekülbandenspektren in *Absorption* die ganze Serie aufweisen, nur mit immer zunehmender Verbreiterung, wenn man sich der Grenze nähert, entsprechend der zunehmenden Verwaschung der Terme, findet man in *Emission* ein scharfes Abbrechen der Linien an einer Stelle, wo die Verbreiterung noch durchaus gering ist. Die Messungen von Bengtsson und Rydberg** an den Schwingungsbanden des AlH-Moleküls ergaben, daß die Linien allmählich wieder auftauchten, wenn man den Druck des Fremdgases immer mehr zunehmen ließ. Das steht mit dem, was man nach dem Schwächungsfaktor der Formel (50) zu erwarten hat, durchaus in Übereinstimmung. Durch die zunehmende Stoßzahl pro Zeiteinheit bei zunehmendem Druck wird die Verweilzeit $1/2\alpha$ im angeregten Zustand heruntergesetzt und damit der Einfluß des spontanen Zerfalls verringert, da das Molekül abstrahlt, noch bevor es zum merklichen Zerfall kommt.

4. Präionisation des Wasserstoffatoms im elektrischen Felde. Die in den vorangegangenen Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse können wir unmittelbar in Anwendung bringen, wenn es sich darum handelt, die Präionisation des Wasserstoffatoms im elektrischen Felde und die dadurch bedingte Intensitätsschwächung der Emissionslinien theoretisch zu berechnen. Beim Wasserstoffproblem ist uns die Potentialkurve explizite

* Vgl. z. B. G. Herzberg, ZS. f. Phys. **61**, 604, 1930.
** ZS. f. Phys. **59**, 540, 1930.

gegeben und auch die Separation ist durchführbar, um das Problem auf eine einzige Dimension zu reduzieren.

Wir wenden uns also zur Auswertung der beiden Integrale I_1 und I_2, die die Zerfallskonstante δ bestimmen. Wir beginnen mit dem Integral I_2, das den Potentialberg in seiner Einwirkung auf den Zerfall charakterisiert. Dieses Integral taucht auch in anderem Zusammenhang auf, wenn es darauf ankommt, die *Termverschiebung* in hohen Feldern zu berechnen*. Nur haben wir dort die Integration zu erstrecken zwischen den Grenzen 0 und x_1, während jetzt als Grenzen x_1 und x_2 in Frage kommen. Dieselbe Umformung aber, die dort zum Ziele führte, wird auch jetzt anwendbar sein.

Wir führen wieder die schon früher benutzten Bezeichnungen ein: n_1 und n_2, die beiden parabolischen Quantenzahlen, (n_2 diejenige, bei der sich der Potentialberg einstellt), $n = n_1 + n_2 + 1$, die Hauptquantenzahl. Alle nicht als ganze Zahlen betrachtet, sondern als *effektive* Quantenzahlen, wie sie sich bei der betreffenden Feldstärke einstellen. Weiterhin setzen wir:

$$\varepsilon = \frac{2a_0^2}{e} F n^3, \tag{51}$$

$$\tau = 8\left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\varepsilon = \sin^2\varphi, \tag{52}$$

$$x_1 = \sin^2\frac{\varphi}{2}, \quad x_2 = \cos^2\frac{\varphi}{2}, \tag{53}$$

$$k = \sqrt{\frac{x_1}{x_2}} = \operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}. \tag{54}$$

Der Gleichung (37) entsprechend** haben wir jetzt:

$$I_2 = \frac{1}{\varepsilon}\sin\varphi\sin\frac{\varphi}{2}\int_1^{1/k}\sqrt{t^2-1}\,\sqrt{1-k^2t^2}\,dt. \tag{55}$$

Ebenso in Übertragung der Gleichung (39):

$$3\int_1^{1/k}\sqrt{(x^2-1)(1-k^2x^2)}\,dx = \left(\frac{1}{k^2}-1\right)\int_1^{1\,k}\frac{dx}{\sqrt{x^2-1}\,\sqrt{1-k^2x^2}}$$

$$-\left(1+\frac{1}{k^2}\right)\int_1^{1/k}\frac{\sqrt{1-k^2x^2}\,dx}{\sqrt{x^2-1}}. \tag{56}$$

---

* Siehe II, Gleichung (34).

** Siehe II, S. 445.

Die rechts auftretenden beiden Integrale führen wir dadurch in die Normalform über, daß wir setzen:

$$k x = \sqrt{1 - k'^2 t^2} \tag{57}$$

mit dem „komplementären Modul“:

$$k' = \sqrt{1 - k^2}. \tag{58}$$

Dann wird:

$$\int_1^{1/k} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - 1}\sqrt{1 - k^2 x^2}} = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{1 - t^2}\sqrt{1 - k'^2 t^2}} = \mathsf{K}', \tag{59}$$

$$\int_1^{1/k} \frac{\sqrt{1 - k^2 x^2}\, dx}{\sqrt{x^2 - 1}} = \int_0^1 \frac{k'^2 t^2\, dt}{\sqrt{1 - t^2}\sqrt{1 - k'^2 t^2}} = \mathsf{K}' - \mathsf{E}'. \tag{60}$$

Es treten also wieder die „vollständigen elliptischen Normalintegrale“ erster und zweiter Gattung in Aktion, die aber hier zum komplementären Modul k' zu nehmen sind, oder zu $\alpha' = 90^0 - \alpha$, wenn $k = \sin\alpha$ gesetzt wird, wie das in den Tabellenwerken üblich ist*.

Für den Exponenten des e-Faktors erhalten wir also als Endresultat:

$$2 I_2 = \frac{2}{3\varepsilon} \sin\varphi \sin\frac{\varphi}{2}\left[\frac{\mathsf{E}'}{\sin^2\frac{\varphi}{2}} - 2\,\mathsf{K}'\right]. \tag{61}$$

Auch das Integral I_1 läßt sich leicht auswerten und ebenfalls auf die vollständigen elliptischen Integrale zurückführen. Wir haben hier:

$$\int_0^{x_1} \frac{dx}{\sqrt{E - U}} = \varepsilon \int_0^{x_1} \frac{\sqrt{x}\, dx}{\sqrt{(x_1 - x)(x_2 - x)}}$$

$$= 2\varepsilon \cos\frac{\varphi}{2} \int_0^1 \frac{k^2 t^2\, dt}{\sqrt{1 - t^2}\sqrt{1 - k^2 t^2}} = 2\varepsilon \cos\frac{\varphi}{2}(\mathsf{K} - \mathsf{E}). \tag{62}$$

Wir müssen nur noch berücksichtigen, daß die hier benutzte Variable x nicht jene natürliche Längeneinheit a_0 hat, die wir bei der Ableitung der Formel (42) vorausgesetzt haben. Unsere Variable hängt mit der parabolischen Koordinate ξ_2 folgendermaßen zusammen:

$$x = \frac{\varepsilon \xi_2}{2 a_0 n} \tag{63}$$

* Siehe Jahnke-Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. (Teubner) 1923, S. 68.

und wenn wir noch den Faktor 2 berücksichtigen, der die parabolischen Koordinaten mit den gewöhnlichen rechtwinkligen verbindet, $[z = \frac{1}{2}(\xi_1 - \xi_2)]$, erkennen wir, daß unser Integral (62) noch mit dem Faktor $(n/\varepsilon)^2$ zu versehen ist, um zu I_1 zu gelangen. So erhalten wir das Endresultat:

$$2 I_1 = \frac{4\pi^2}{\varepsilon} \cos\frac{\varphi}{2} (\mathsf{K} - \mathsf{E}). \tag{64}$$

Es sei noch eine Bemerkung gemacht über die Art der Berechnung von I_1, da bei ihr eine Vernachlässigung gemacht wird, deren Zulässigkeit keineswegs selbstverständlich erscheint. Die vollständige Potentialfunktion ist nicht durch drei, sondern durch vier Glieder charakterisiert und lautet*:

$$\frac{1}{\varepsilon^2}\left(-1 + x + \frac{\tau}{4x} + \frac{\varepsilon^2}{4x^2}\right). \tag{65}$$

Das vierte, in der Umgebung von $x = 0$ gerade dominierend werdende Glied haben wir ganz weggelassen. Die Berechtigung dazu entnehmen wir folgender Überlegung. Die approximative Darstellung (5), auf der unser Verfahren basiert, versagt in der Umgebung einer Singularität. Wir können jedoch leicht einsehen, daß die Singularität und ihre unmittelbare Umgebung auf das, was hier in Frage steht, gar keinen Einfluß hat. Wir kamen zum Integral I_1, als wir die Änderung γ der Phase berechnen wollten, die an der Stelle x_1 auftritt, wenn der Eigenwert E sich um ΔE ändert. Nun wird in der unmittelbaren Umgebung der singulären Stelle $x = 0$ der Funktion ein bestimmter Gang der Phase aufgeprägt, der von E gar nicht abhängt, da E in der Größenordnung gegen die unendlich werdenden Glieder ganz zurücktritt. Also ändert sich die Phase auch nicht, wenn E eine kleine Änderung erfährt. Diese Überlegung gilt auch noch in einem Gebiet, in dem das Glied mit x^{-2} schon stark gegen das mit x^{-1} zurückgetreten ist, während das letztere immer noch stark überwiegt gegenüber E. Das heißt aber, daß wir unsere Integration an einer Stelle anfangen lassen können, wo das letzte Glied tatsächlich schon zu vernachlässigen ist. Und da der Integrand im ersten Gebiet sowieso sehr klein ist, macht es keinen wesentlichen Unterschied, wenn wir dann die Grenze wieder bis zu 0 zurückschieben.

Die Formeln (61) und (64) gestatten unmittelbar die Berechnung der Zerfallskonstante δ, die nach (42) gerade durch diese beiden Integrale bestimmt wird. Damit übersehen wir aber auch die Frage der „Existenzgrenzen" der Emissionslinien, die ja nichts anderes bedeuten, als starke

* Vgl. II, (3) und (5).

Schwächungen der normalen Intensitäten, hervorgerufen durch den Schwächungsfaktor in Gleichung (50).

Der Gang der Rechnung gestaltet sich folgendermaßen. Zur gegebenen Feldstärke bestimmen wir vorerst die effektiven Quantenzahlen. Die Hauptquantenzahl n ergibt sich aus der Termverschiebung nach folgender Formel*:

$$\frac{\nu^2}{n^2} = 1 \pm (\nu-1)(\nu^3\Phi) + 2[17\nu^2 - 3(\nu-1)^2 + 19](\nu^3\Phi)^2 \pm (\nu-1)[23\nu^2 - (\nu-1)^2 + 39](\nu^3\Phi)^3 \quad (66)$$

(das obere Vorzeichen ist für rot, das untere für violett zu nehmen), wobei

$$\Phi = \frac{a_0^2}{4e}F \quad (67)$$

gesetzt ist und ν die unverschobene Hauptquantenzahl bedeutet. Die Quantenzahl n_2 ist bei der äußersten roten Komponente groß, während n_1 sehr klein bleibt. Wir berechnen darum n_2 nicht direkt, sondern aus n und n_1 nach der Beziehung:

$$n_2 + \tfrac{1}{2} = n - (n_1 + \tfrac{1}{2}), \quad (68)$$

wo für n_1 gilt:

$$n_1 + \tfrac{1}{2} = 0{,}5 + 2\varepsilon - 18\varepsilon^2 + 356\varepsilon^3. \quad (69)$$

(Das letzte Glied ist praktisch zu vernachlässigen.)

Bei der äußersten violetten Komponente ist umgekehrt n_2 sehr klein und wird direkt bestimmt nach folgender Gleichung:

$$n_2 + \tfrac{1}{2} = 0{,}5 - 2\varepsilon - 18\varepsilon^2 - 356\varepsilon^3. \quad (70)$$

Die ganze Zahl ν charakterisiert den betreffenden angeregten Zustand (z. B. für $H\gamma$ ist $\nu = 5$ usw.). Zu ν bestimmen wir nach (66) die effektive Quantenzahl n. Daraus ergibt sich nach (51) das ε. Aus ε folgt — bei rot nach (68) und (69), bei blau nach (70) — die effektive Quantenzahl n_2. Dann haben wir nach (52), (54) nacheinander: τ, φ, k und schließlich aus den Tabellen für die elliptischen Integrale die zu k gehörenden E und K, die wir für I_1 gebrauchen, bzw. die zu k' gehörenden E', K', die wir für I_2 gebrauchen.

Die Berechnung bezog sich hier auf die äußersten Komponenten. Der Gang ist aber auch für alle anderen Komponenten ganz analog. Der einzige Unterschied ist, daß in der Gleichung (52), die τ bestimmt, auf der rechten Seite an Stelle von $n_2 + \frac{1}{2}$ die Kombination $n_2 + \frac{m+1}{2}$

* Vgl. II, Gleichung (66) und R. Gebauer u. H. Rausch v. Traubenberg, ZS. f. Phys. **62**, 289, 1930. Die Ungenauigkeit der Approximation (66), die in hohen Feldern nicht mehr konvergiert, bedingt nur einen kleinen, vernachlässigbaren Fehler.

zu setzen ist, wo m die (auch im Felde unverändert ganzzahlig bleibende) äquatoriale Quantenzahl bedeutet. Weiterhin sind die effektiven Quantenzahlen n und n_2 mit etwas anderen Koeffizienten zu rechnen.

Am charakteristischsten sind ohne Zweifel die (auch an Intensität sehr günstigen) Außenkomponenten, die der Rechnung zugrunde gelegt wurden und für die auch bis jetzt allein Meßresultate vorliegen. Wenn im folgenden von roten bzw. violetten Komponenten die Rede ist, so sind damit immer diese Außenkomponenten gemeint.

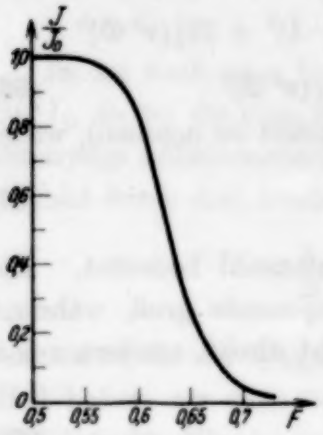


Fig. 3.

Die Tatsache, daß man von einer „Grenze" der Linien sprechen kann, liegt darin begründet, daß die Abhängigkeit der Lichtintensität von der Feldstärke eine außerordentlich schroffe ist. Die logarithmische Rechnung zeigt, daß der *Logarithmus* von I_2 mit der Feldstärke ziemlich linear verläuft, daß also schon der Exponent der e-Funktion von der Feldstärke exponentiell abhängt. Die Steilheit des Abklingens wird um so größer, je höher die Linie in der Serie liegt. Sie ist bei der violetten Komponente immer milder als bei der entsprechenden roten.

Um ein Maß für die Verhältnisse zu geben, ist in Fig. 3 das Abklingen der Intensität als Funktion der Feldstärke im schmalen Übergangsgebiet graphisch dargestellt, und zwar für $H\gamma$ rot (π 18-Komponente). Man muß allerdings, um den Schwächungsfaktor (50) angeben zu können, auch die Zerfallskonstante α kennen, wofür eine empirische Angabe über das Maß des Intensitätsabfalls erforderlich wäre. Aus persönlichen Mitteilungen von Prof. v. Traubenberg erfuhr ich, daß nach neueren Versuchen, die eine größere Genauigkeit der Feldbestimmung ermöglichten, da im homogenen Felde gearbeitet wurde, als Grenze für $H\gamma$ etwa 0,70 (die Feldstärkeangaben haben als Einheit immer Millionen Volt/cm) zu betrachten ist. Ich habe angenommen, daß an dieser Stelle die Intensität auf $\frac{1}{20} = 5\%$ ihres ursprünglichen Wertes abgeklungen sei. Um das zu erhalten, müßte die Zerfallskonstante mit $2\alpha = 4 \cdot 10^8\,\mathrm{sec}^{-1}$ angesetzt werden.

Dieser Wert ist etwa 10mal so groß als der von Wien* aus seinen Abklingungsversuchen mitgeteilte endgültige Wert der Zerfallskonstante des Wasserstoffs beim spontanen Strahlungszerfall. Der Wiensche Wert

* l. c. II. S. 236.

beträgt $2\alpha = 4{,}35 \cdot 10^7\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die v. Traubenbergschen Versuche wurden mit einem Gasdruck von etwa 0,1 mm ausgeführt. Die mittlere Stoßzeit ist hier noch relativ so groß, daß sie zur Aufklärung der Diskrepanz nicht herangezogen werden kann, da die spontane Zerfallszeit noch ungestört zur Ausbildung gelangen dürfte.

Unabhängig von der Kenntnis der Zerfallskonstante, nur unter Voraussetzung ihrer Konstanz für die verschiedenen angeregten Zustände, kann man diejenigen Feldstärken bestimmen, bei denen der Schwächungsfaktor für die verschiedenen Linien und Komponenten ein und denselben Wert hat, die man also als äquivalente „Grenzfeldstärken" betrachten kann. In der folgenden Tabelle ist das Resultat der Rechnung zusammengestellt und mit dem experimentellen Befund verglichen. Spalte I enthält die theoretisch gefundenen Werte, Spalte II die experimentellen Angaben von Rausch v. Traubenderg, Gebauer und Lewin*. Zur Charakterisierung der Schroffheit des Abklingens ist in Spalte III das Intensitätsverhältnis angegeben, bezogen auf zwei Feldstärken, die sich um 0,01 (also 10000 Volt/cm) unterscheiden, in der Nähe der Grenze.

Linie	Rot			Violett		
	I ber.	II beob.	III $I_{F'} : I_F$	I ber.	II beob.	III $I_{F'} : I_F$
$H\gamma$ . .	0,694	0,72—0,73	1,42	1,007	1,0	1,21
δ . .	0,360	0,37—0,38	2,04	0.543	0,53—0,60	1,46
ε . .	0,203	0,20—0,21	3,74	0,321	0,32—0,33	2,06
ζ . .	0,123	0,12	9,5	0,202	0,18	3,20

Zur Diskussion der kleinen Abweichungen zwischen Theorie und Experiment ist zu bemerken, daß die experimentellen Befunde Angaben über *absolute* Intensitäten sind, da sie durch den Schwellenwert der Platte bedingt werden. Das gibt eine kleine Differenz infolge des Umstandes, daß schon die ursprünglichen Linien mit verschiedener Intensität auftreten und auch der normale Gang der Intensität mit der Feldstärke (bedingt durch die Momentintegrale) in verschiedener Weise variiert. Als einzige wirkliche Diskrepanz ist nur $H\zeta$ violett anzusehen, wo der experimentell gefundene Wert theoretisch undiskutierbar wäre. (Die Schroffheit des Abklingens ist hier schon sehr groß**.)

---

* l. c.

** Einer freundlichen brieflichen Mitteilung Herrn v. Traubenbergs zufolge ist dieser Diskrepanz kein großes Gewicht beizulegen, da die Feldbestimmung bei $H\zeta$ wegen der Kürze dieser Linie bei dem früher verwandten Verfahren ungenau ausfallen mußte.

Von Interesse ist, zu beobachten, wie stark die Präionisation bei den *violetten* Komponenten in Erscheinung tritt. Die eigentliche Ionisationsgrenze wäre durch den Wert $\tau = 1$ bestimmt. (Dann fallen x_1 und x_2 zusammen, der Potentialberg verschwindet.) Während nun für $H\gamma$ rot bei einer Feldstärke von 0,70 sich $\tau = 0{,}81$ berechnet, erhalten wir für dieselbe Größe bei der äquivalenten Feldstärke von 1,0 für $H\gamma$ violett nur den geringen Wert von 0,30, entsprechend dem sehr kleinen Wert von $n_2 + \frac{1}{2}$. Trotzdem ist die Zerfallskonstante in beiden Fällen ebenso groß. In Fig. 4 ist der Potentialverlauf im einen und im anderen Falle dargestellt. Der größere Potentialberg bei violett wird durch das Integral I_1 kompensiert, das im violetten Falle 8,4 mal kleiner ist als im roten Falle.

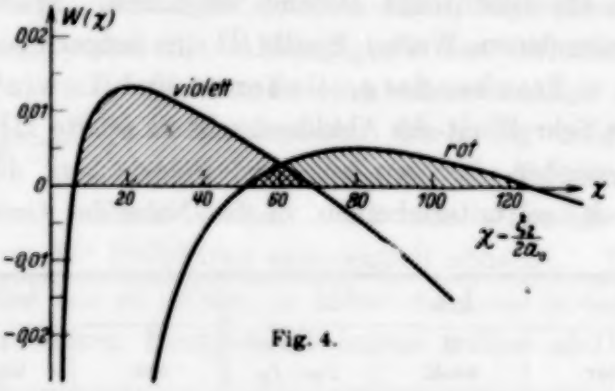


Fig. 4.

Man sieht, wie wesentlich auch der erste Verlauf der Potentialfunktion *vor* dem Berg ins Gewicht fällt und wie eine auch nur angenäherte Abschätzung auf Grund des Berges *allein* nicht gelingen könnte.

Zusammenfassung. Das vorzeitige Verschwinden der Emissionslinien des Atoms in hohen elektrischen Feldern ist als Präionisation der angeregten Zustände zu interpretieren und vom Standpunkt der Wellenmechanik von derselben Grundlage aus zu verstehen, wie der radioaktive Zerfall. Die Unschärfe der Terme, hervorgerufen durch einen Potentialberg, läßt sich aus dem Potentialverlauf explizite angeben. Darauf fußend ergibt sich eine strenge Theorie des radioaktiven Zerfalls als Interferenzeffekt einer gleichzeitig angeregten benachbarten Gruppe von Eigenschwingungen.

Bei den Emissionslinien des Atoms kommt noch das Moment hinzu, daß die angeregten Zustände sich vom Grundzustand durch ihren sehr raschen Zerfall unterscheiden, wodurch die spontane Ionisation erst dann als Schwächung der Lichtintensität bemerkbar wird, wenn die Zerfallszeit der Ionisation in die Größenordnung der Zerfallszeit durch Strahlung kommt. In die Formel für die Lichtschwächung spielt darum auch die Lebensdauer sehr wesentlich herein.

In Anwendung auf das Wasserstoffatom läßt sich das Problem in allen Einzelheiten quantitativ durchführen. Die theoretisch berechneten „Existenzgrenzen" stehen mit den experimentell gefundenen in guter Übereinstimmung.

Nachtrag bei der Korrektur. Die in Fig. 2 grob schematisierte Störung der Exponentialkurve zu Anfang des Zerfalls kann quantitativ noch etwas genauer diskutiert werden. Für die Fouriersche Zerlegung des Anfangszustandes im Sinne der Gleichung (32) wurde der Ausdruck (30) abgeleitet als Gewichtsfaktor der einzelnen Individuen der gleichzeitig angeregten Wellengruppe. In Wirklichkeit geht dieser Faktor rascher mit ω gegen 0, da wir bei der Ableitung nur auf das Nennerintegral (Normierungsintegral) Rücksicht genommen haben, während das Zählerintegral konstant = 1 gesetzt wurde. Tatsächlich kommen die Funktionen, über die im letzteren Falle zu integrieren ist, mit wachsendem ω immer mehr aus der Phase, so daß für große ω diese Annäherung nicht mehr gilt. Man kann nun diesen schrofferen Abfall angenähert dadurch berücksichtigen, daß wir wohl den Ausdruck (30) beibehalten, aber bei der Integration nur bis zu einem *endlichen* ω gehen. Und zwar wollen wir mit der Integration abbrechen, wenn die Phasenverschiebung zwischen den beiden Funktionen am Ende des Integrationsgebietes $= \pi$ geworden ist. Man hat dann im Integral (35) statt $\pm \infty$ eine endliche Grenze $\pm N$ einzusetzen und dementsprechend auf der rechten Seite eine Korrektion anzubringen. Die leicht auszuführende Rechnung führt zu folgendem Resultat für den Amplitudenfaktor $A(t)$:

$$A(t) = e^{-\delta t} - \delta t \left(\frac{\cos \xi}{\xi} + Si\, \xi - \frac{\pi}{2} \right) \frac{2}{\pi}, \tag{71}$$

wenn wir setzen:

$$\xi = \frac{2\pi t}{T} \tag{72}$$

und den sogenannten „Integralsinus"* einführen:

$$Si\, x = \int_0^x \frac{\sin x}{x} dx. \tag{73}$$

Die Störung kommt praktisch nur in einem so kleinen Teil der Kurve in Frage, daß man die Exponentialfunktion da noch linear approximieren kann. In diesem ersten Teil erhalten wir dann:

$$A(t) = 1 - \frac{\delta T}{\pi^2} \left(\cos \frac{2\pi t}{T} + \frac{2\pi t}{T} Si \frac{2\pi t}{T} \right). \tag{74}$$

* Siehe Jahnke-Emde, l. c., S. 19.

Die resultierende Kurve ist in Fig. 5 graphisch dargestellt. Man sieht, wie die wirkliche Kurve horizontal anfängt, aber rasch in die normale Zerfallskurve (gestrichelte Gerade) umbiegt, um die sie mit sehr kleinen rasch abklingenden Oszillationen von der Periode T herumpendelt. Der praktischen

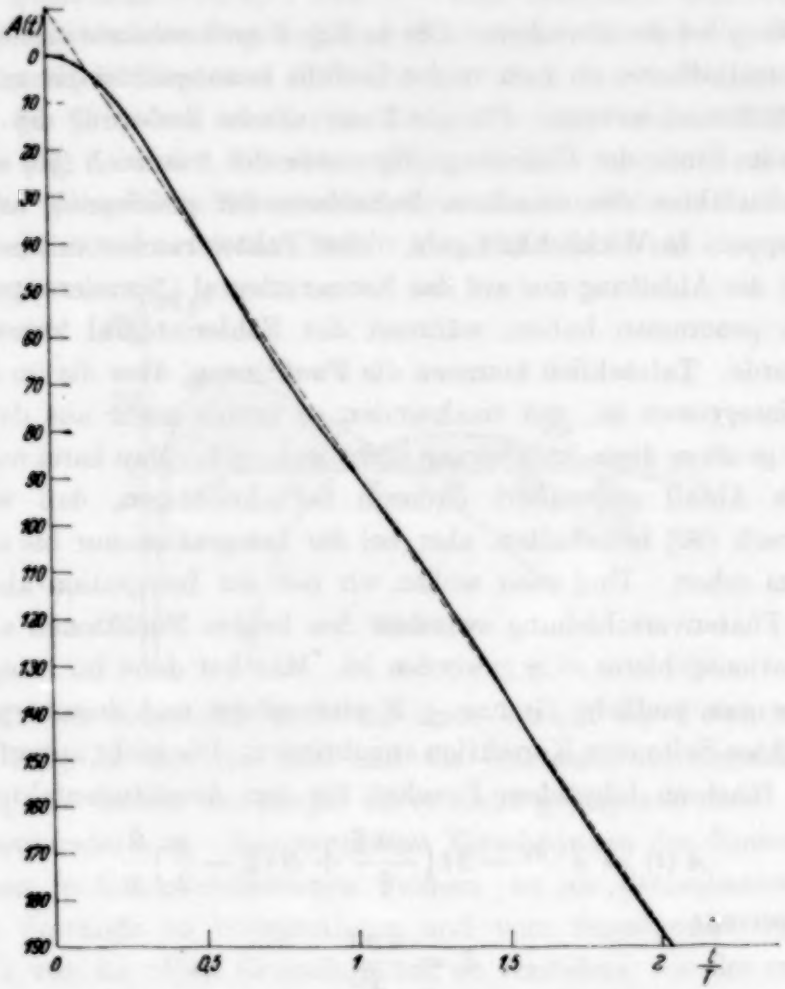


Fig. 5.

Darstellbarkeit halber ist der Maßstab der Ordinate gegenüber dem Maßstab der Abszisse stark vergrößert. Die Neigung der Geraden ist nämlich in Wirklichkeit sehr gering, sie ist gegeben durch T/τ, also durch das Verhältnis der inneren Schwingungsdauer T zur Zerfallszeit $\tau = \frac{1}{\delta}$, eine praktisch sehr kleine Zahl. Auch der Nullpunkt der Ordinate fällt mit dem Nullpunkt der Abzisse nicht zusammen, sondern ist stark ins Negative verschoben vorzustellen.

Frankfurt a. M., Januar 1931.

Optische Beziehung zwischen Alkalihalogenidphosphoren und Komplexsalzlösungen von Blei- und Thallohalogeniden.

Von **Hans Fromherz** in München.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1931.)

Der enge Zusammenhang zwischen den Schwermetallkomplexionen und den aktiven Zentren der Alkalihalogenidphosphore äußert sich, wie in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, in einer weitgehenden Übereinstimmung der Lichtabsorptionen der komplexen Lösungen von Silberhalogenid und Cuprohalogenid in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen mit den Silber- und Cuprohalogenid enthaltenden Alkalihalogenidphosphoren. Diese Beobachtungen wurden durch Ausdehnung der Untersuchung auf Kristallphosphore und Komplexlösungen mit Bleihalogenid und Thallohalogenid ergänzt und erweitert.

1. Frühere und neue Ergebnisse über Alkalihalogenidphosphore und Komplexsalzlösungen mit Silber- und Cuprohalogeniden. Durch Zusatz geringer Mengen von Schwermetallsalzen, wie Cu-, Ag-, Pb- und Tl-Halogeniden, zu der Schmelze von Alkalihalogeniden konnten Pohl und seine Mitarbeiter* eine besondere Art von Mischkristallen herstellen, die sich durch Phosphoreszenz und lichtelektrische Leitfähigkeit auszeichnen und in welchen das Schwermetallhalogenid nur in Spuren ($1^0/_{00}$ und weniger) eingebaut ist. Für die optische Erregbarkeit dieser *Alkalihalogenidphosphore* sind charakteristische, auffallend scharfe Absorptionsbanden derselben im Ultraviolett verantwortlich.

Bei der *Frage nach der chemischen Ursache* dieser Absorptionsbanden kamen wir durch vergleichende Betrachtungen über die Kräfteverhältnisse in Kristallen und Lösungen zu der Vermutung, daß die Bildung der Phosphoreszenzzentren in den Kristallen und die Bildung von Komplexionen bei der Auflösung von Schwermetallsalzen in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen chemisch ähnliche Vorgänge darstellen**. In beiden Fällen sind nämlich die in geringer Menge vorhandenen Schwermetallionen eng von Halogenionen umgeben; diese zentralsymmetrische Kraftwirkung bewirkt aber, wie schon lange bekannt ist, bei den Schwermetallhalogeniden eine Assoziation zu Komplexionen (z. B. $MeHal_4^{--}$). Eine derartige Assoziation

---

* Vgl. z. B. R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928; W. Koch, ebenda **57**, 638, 1929.

** H. Fromherz u. W. Menschick, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 1, 1929, im folgenden zitiert mit (I); ferner ist die Abhandlung H. Fromherz u. Kun-Hou Lih, ZS. f. phys. Chem. (A) **153**, 321, 1931, im folgenden zitiert mit (IV).

findet um so leichter statt, je polarisierbarer die beteiligten Anionen sind, also z. B. bei J^- leichter als bei Cl^-, und weiterhin, je stärker deformierend die beteiligten Kationen wirken, also bei Kationen ohne Edelgascharakter, wie sie die Schwermetallionen darstellen, leichter als bei edelgasähnlichen*.

Wenn sich demnach die charakteristischen Absorptionsbanden der Alkalihalogenidphosphore auf Komplexionenbildung zurückführen lassen sollen, so muß man diese Banden in den entsprechenden, wässerigen Komplexsalzlösungen ebenfalls nachweisen können. Dies hatten wir [(I)l. c.] durch eine spektroskopische Untersuchung der komplexen Lö-

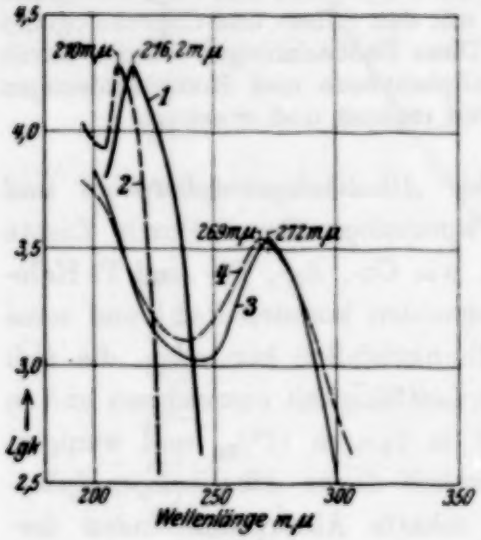


Fig. 1.

1 ——— Silberkomplex in NaCl + AgCl-Lsg.
2 – – – Kristallphosphor: NaCl + AgCl.
3 ——— Cuprokomplex in KCl + CuCl-Lsg.
4 – – – Kristallphosphor: KCl + CuCl.

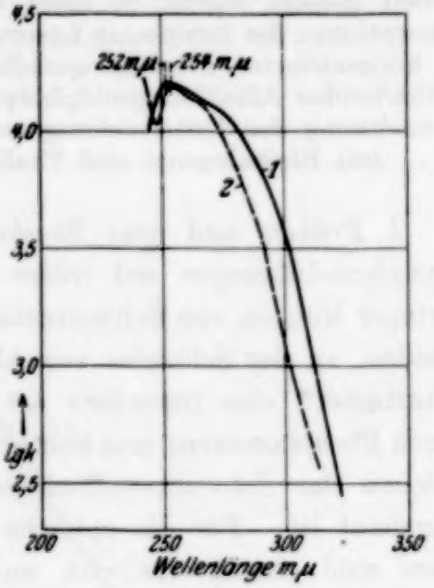


Fig. 2.

1 ——— Silberkomplex in KJ + AgJ-Lsg.
2 – – – Kristallphosphor: KJ + AgJ.

sungen von Silberhalogeniden und Cuprohalogeniden (Chlorid und Bromid) in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen geprüft und in der Tat eine sehr weitgehende Übereinstimmung in den Absorptionsspektren dieser Komplexlösungen und der entsprechenden Kristallphosphore gefunden.

In Fig. 1 sind zum Vergleich mit den folgenden Ausführungen aus der früheren Arbeit (I) die Absorptionskurven der komplexen Silberchlorid- und Cuprochloridlösung zusammen mit den von Pohl und Mitarbeitern (l. c.) gemessenen Absorptionskurven der Alkalihalogenidphosphore mit Silberchlorid und Cuprochlorid aufgetragen**.

* K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165, 1923; ZS. f. Krist. **66**, 321, 1928.

** Die Meßpunkte sind in den Figuren dieser Abhandlung nicht eingetragen, da sie einerseits in den zitierten Arbeiten von Pohl und Mitarbeitern, andererseits in Abhandlung (I) und (IV) enthalten sind.

Inzwischen wurde von Forro* auch die Absorptionskurve des *Kristallphosphors mit Silberjodid* (KJ + AgJ) gemessen. Da wir seinerzeit der Vollständigkeit halber die Absorptionskurve des *Silberjodidkomplexes* in konzentrierter KJ-Lösung schon untersucht hatten**, können wir jetzt auch diese beiden Kurven miteinander vergleichen; sie sind in Fig. 2 aufgetragen: Auch in diesem Falle ist die gute Übereinstimmung zu ersehen; das Maximum liegt im Kristallphosphor bei 254 mμ, in der Komplexlösung bei 252 mμ; beide Absorptionskurven haben außerdem den Charakter einer Doppelbande. Die Bande der Komplexlösung ist etwas breiter als die im Kristallphosphor; das ist eine Beobachtung, die auch bei den übrigen Silberhalogenid- und den Cuprohalogenidkomplexen gemacht wurde [vgl. (I), S. 28; siehe auch Fig. 1 der vorliegenden Arbeit].

Der Vergleich erstreckt sich übrigens bei allen Kurven nur auf die *spektrale* Lage und die Form der Kurven, nicht aber auf die absolute Höhe der Banden; denn da die Konzentration der Schwermetallhalogenide in den Kristallen nicht quantitativ bestimmt wurde, kennt man für dieselben nur $\log kc$, nicht aber $\log k$***. Daher wurden zum besseren Vergleich in diesen und in den folgenden Kurven (Fig. 1 bis 6) die $\log kc$-Kurven der Phosphore von Pohl und Mitarbeitern in der Ordinatenrichtung in geeigneter Weise so verschoben, daß die Höhe der Maxima der charakteristischen Absorptionsbanden annähernd gleich wurde; der Ordinaten-Maßstab gilt also dem Absolutwert nach nur für die Absorptionskurven der Komplexsalzlösungen****.

II. Vergleich der Absorptionskurven der Alkalihalogenidphosphore und der Komplexsalze von Blei- und Thallohalogeniden. Es war naheliegend, die Betrachtungen des ersten Abschnittes auch auf die übrigen von Pohl und Mitarbeitern untersuchten Alkalihalogenidphosphore†, nämlich auf solche mit einem Gehalt von Bleihalogenid und Thallohalogenid auszudehnen.

---

* M. Forro, ZS. f. Phys. **58**, 613, 1929.

** Vgl. (I), S. 24.

*** Der Extinktionskoeffizient k ist definiert durch das Beer-Lambertsche Gesetz in der Form $J/J_0 = 10^{-kcd}$, c = Konzentration in Mol/Liter, d = Schichtdicke in Zentimeter.

**** Wegen der Umrechnung der Extinktionswerte der von Pohl und Mitarbeitern gemessenen Absorptionskurven in unseren (dekadischen) Maßstab sei auf (I), S. 12 verwiesen.

† R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927; R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **48**, 384, 1928; W. Koch u. R. W. Pohl, Göttinger Nachr. (Math.-phys. Klasse) 1929; W. Koch, ZS. f. Phys. **57**, 638, 1929.

Gegen eine Verallgemeinerung unserer an den Ag- und Cu-haltigen Phosphoren gewonnenen Ergebnisse, insbesondere gegen eine Übertragung auf Pb- und Tl-haltige Phosphore äußerten Koch und Pohl auf Grund ihrer Versuche an wässerigen TlCl- und $PbCl_2$-Lösungen aus folgenden Gründen Bedenken*:

Sie verfolgten bei TlCl- und $PbCl_2$-Lösungen durch Messung der Lichtabsorption das Entstehen von Komplexsalzen, indem sie zu den reinen Schwermetallhalogenidlösungen KCl in steigender Konzentration zugaben und fanden, daß hierbei die in den reinen Schwermetallhalogenidlösungen auftretende Bande abgebaut wird und statt dessen eine neue Bande auftritt, die sie Komplexsalzen zuordnen. Nach ihren Beobachtungen tritt nur *eine* Komplexbande auf, während die entsprechenden Kristallphosphore *zwei Banden an anderer Stelle* aufweisen.

Auf Grund einer systematischen Untersuchung der Lichtabsorptionsverhältnisse der Blei- und Thallohalogenide mit Kun-Hou Lih (IV) sind wir nun in der Lage, zu dieser Frage Stellung zu nehmen.

Wir haben die Lichtabsorption der Bleihalogenide und Thallohalogenide *in Wasser*, bei Variation der Konzentration von der Sättigung bis zu großer Verdünnung und ebenso die Lichtabsorption der Blei- und Thallohalogenide in *Alkalihalogenidlösungen* bei Variation der Alkalihalogenidkonzentration (13,4 bis 0,4 molar) gemessen. Die Versuche und Ergebnisse sind in Abschnitt IV und V der erwähnten Arbeit (IV) beschrieben.

Danach konnten wir die Meßresultate von Koch und Pohl in allen Fällen bestätigen. Wir konnten aber andererseits auch folgendes zeigen:

1. Die Lichtabsorption der von Koch und Pohl untersuchten, sehr verdünnten wässerigen Blei- und Thallohalogenidlösungen setzt sich quantitativ aus der Eigenabsorption der darin enthaltenen hydratisierten Schwermetallionen und Halogenionen zusammen [vgl. (IV): Abschnitt IVb und IVe; siehe auch in (IV) Fig. 1 ($PbCl_2$), Fig. 2 ($PbBr_2$), Fig. 8 (TlCl), Fig. 9 (TlBr)].

2. In Gegenwart von Alkalihalogeniden entstehen zwar in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Koch und Pohl infolge der Bildung von Komplexionen in den Lösungen neue Banden bei Blei- und Thallohalogeniden; diese sind aber bei den daselbst verwendeten, geringen

---

* Vgl. W. Koch, l. c. S. 644. Ich möchte mir erlauben, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Pohl für die wertvolle Diskussion dieser Frage gelegentlich seines Vortrages in München im Juli 1929 meinen besten Dank auszusprechen; es ergab sich hieraus der Anlaß zu der Untersuchung der Lichtabsorption der Blei- und Thallohalogenide in Lösung (IV).

Alkalihalogenidkonzentrationen noch niedrig und ganz flach, was auf die uneinheitliche Zusammensetzung und geringe Beständigkeit der unter diesen Bedingungen vorhandenen Komplexionen zurückzuführen ist [vgl. in (IV) Fig. 5; $PbCl_2$ in KCl; Fig. 6: $PbBr_2$ in KBr; Fig. 10: TlCl in KCl; Fig. 11: TlBr in KBr; in Fig. 5 sind auch die von Koch und Pohl gemessenen Kurven von $PbCl_2$ in KCl-Lösung, die sich in unsere Kurvenschar gut einfügen, mit aufgenommen.] *Mit der Erhöhung der Alkalihalogenidkonzentration werden aber die neu entstandenen Absorptionsbanden kontinuierlich höher und schärfer und nach längeren Wellen verschoben, und erreichen eine spektrale Grenzlage bei hohen Alkalihalogenidkonzentrationen, bei der die Absorptionsbanden durch eine außergewöhnliche Schärfe ausgezeichnet und definierten, koordinativ gesättigten Komplexionen* (*z. B.* $PbHal_4^{--}$) *zuzuordnen sind* [vgl. insbesondere Abschnitt IVd, IVe und Vb in (IV)].

3. Es bildet sich *gleichzeitig* mit der unter 2 beschriebenen Komplexbande *mit steigender Alkalihalogenidkonzentration* in der Komplexlösung *eine zweite wesentlich höhere und weiter im Ultraviolett gelegene Bande* aus [vgl. besonders in (IV): Fig. 5 und 6; siehe auch Fig. 5, Kurve 3 der vorliegenden Abhandlung]. Bei der komplexen Lösung von $PbBr_2$ in KBr konnte infolge besonders günstiger Bedingungen die Lage des Maximums dieser zweiten Bande genau bestimmt werden (bei KCl + $PbCl_2$ wenigstens schätzungsweise)*.

Nach diesen Ausführungen können also die Absorptionskurven der komplexen Lösungen von $PbCl_2$ in KCl von Koch und Pohl, in welchen nur eine relativ geringe KCl-Konzentration (bis 0,67 Mol/Liter) vorhanden war, *nicht* mit den Absorptionskurven der Alkalihalogenidphosphore verglichen werden, da die Grenzlage der Absorptionskurven und damit das Vorherrschen koordinativ gesättigter Komplexionen erst bei großen Alkalihalogenidkonzentrationen erreicht wird, und da andererseits in den entsprechenden *Alkalihalogenidkristallphosphoren* die eingelagerten Schwermetallionen eng von den Halogenionen des Kristalls umgeben sind, und somit hier besonders günstige Bedingungen zur Bildung von koordinativ gesättigten Komplexionen vorhanden sind. Demnach sind die oben geschilderten Bedenken von Koch und Pohl nicht gerechtfertigt.

* In den anderen Komplexlösungen, vor allem in denen mit Thallohalogenid, liegen die zweiten Absorptionsbanden zu nahe in dem Gebiet der Eigenabsorption der hydratisierten Halogenionen, so daß sich bei der geringen Löslichkeit der Schwermetallhalogenide in den Alkalihalogenidlösungen die betreffenden Maxima nicht genügend von der Absorption des Lösungsmittels abheben können; für die Kurvenanalyse wird die Fehlergrenze zu groß.

Es ist also unbedingt erforderlich, von den Absorptionskurven der Lösungen *nur diejenigen der koordinativ gesättigten Komplexe in konzentrierten* Alkalihalogenidlösungen *zum Vergleich mit den entsprechenden Kristallphosphoren* heranzuziehen. Das ist für die Bleihalogenide und Thallohalogenide in den Fig. 3 bis 6 durchgeführt worden, in welchen die in der Abhandlung (IV) gewonnenen Grenzlagen der Absorptionskurven der Thallo- und Bleihalogenidkomplexe in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen zusammen mit den von Pohl und Mitarbeitern (l. c.) gemessenen Absorptionskurven der entsprechenden Alkalihalogenidphosphore in vergleichbarem Maßstab (vgl. den vorhergehenden Abschnitt) aufgezeichnet sind*.

Man erkennt in Fig. 5 die fast vollständige Identität der Absorptionskurven in den Systemen mit $PbCl_2$ und $PbBr_2$ hinsichtlich der spektralen

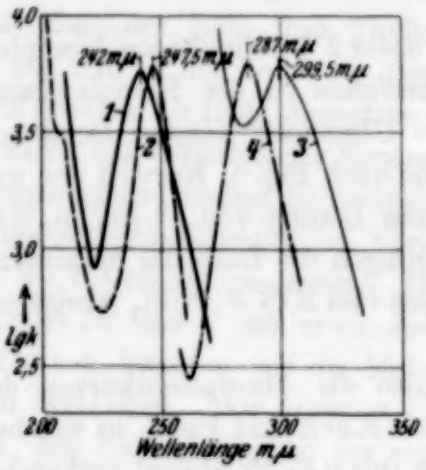


Fig. 3.

1 ——— Thallokomplex in KCl + TlCl-Lsg.
2 – – – Kristallphosphor: KCl + TlCl.
3 ——— Thallokomplex in KJ + TlJ-Lsg.
4 – – – Kristallphosphor: KJ + TlJ.

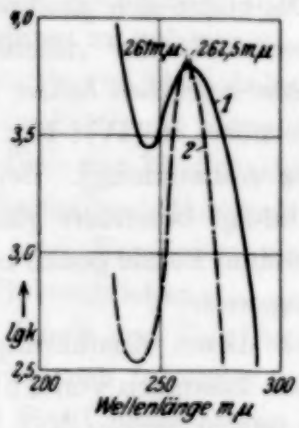


Fig. 4.

1 ——— Thallokomplex in KBr + TlBr-Lsg.
2 – – – Kristallphosphor: KBr + TlBr.

Lage, Breite und Höhenverhältnisse der Banden.. Insbesondere sei auf die Übereinstimmung in der Lage der zweiten, weiter im Ultraviolett gelegenen Bande im System $KBr + PbBr_2$ hingewiesen (vgl. Fig. 5, Kurve 3 und 4). Das gleiche gilt für den Vergleich des aus einem Mischkristall von KCl und KBr (1 : 1) und Spuren von $PbCl_2$ bestehenden Alkalihalogenidphosphor mit der komplexen Lösung, die man durch Auflösen von $PbCl_2$ in einem Gemisch der Lösungen von $KCl + KBr$ in Wasser (Mischungsverhältnis 1 : 1) erhält (Fig. 6, Kurve 3 und 4). Im gleichen Umfang wie die Phosphore und Komplexlösungen von Silberhalogeniden bzw. Kupfer-

* Vgl. hierzu Anmerkung **, S. 234.

halogeniden + Alkalihalogenid [vgl. Fig. 1: siehe auch Tabelle 1 in (I), S. 30] stimmen die Absorptionskurven der Kristallphosphore und Komplexlösungen für TlCl (Fig. 3, Kurve 1 und 2) und TlBr (Fig. 4, Kurve 1 und 2) überein: Differenz in der spektralen Lage der Absorptionsbanden < 6 mμ; etwas größere Halbwertsbreite bei den Komplexbanden als bei den Banden der Phosphore. Eine etwas größere Divergenz in der spektralen Lage der charakteristischen Banden ist bei $TlJ + KJ$ zu bemerken ($\Delta\lambda_{max} = 12{,}5$ mμ; vgl. Fig. 3, Kurve 3 und 4), während bei $PbJ_2 + KJ$ die

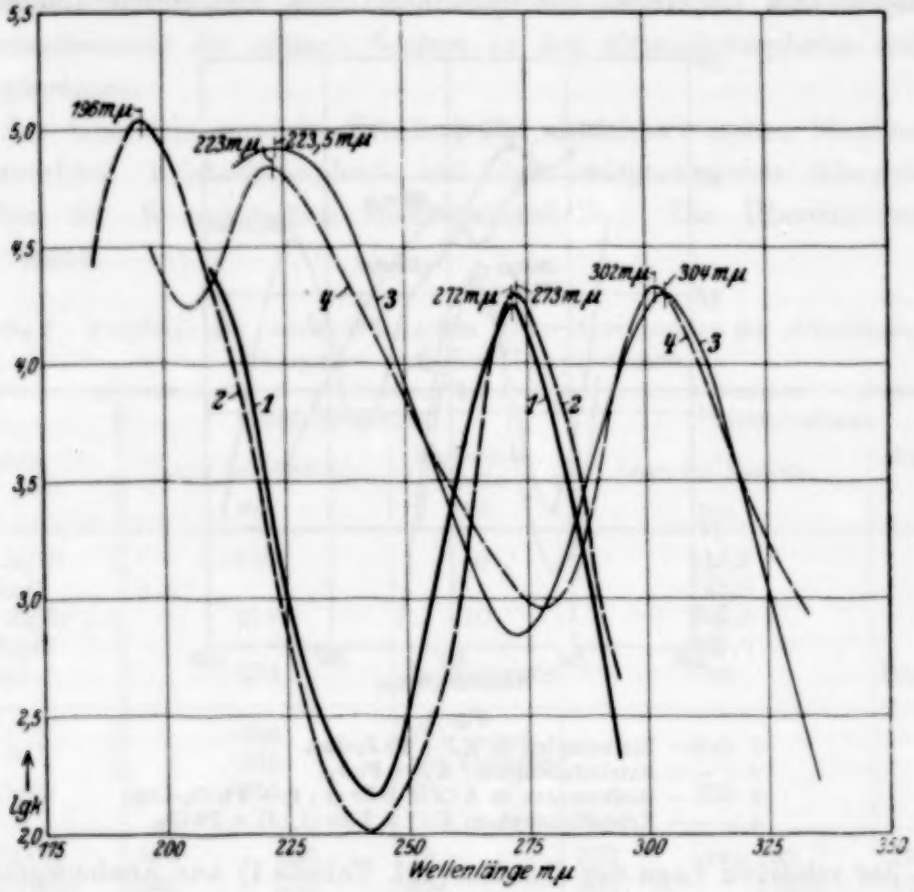


Fig. 5.
1 ——— Bleikomplex in LiCl + $PbCl_2$-Lsg.
2 – – – Kristallphosphor: KCl + $PbCl_2$.
3 ——— Bleikomplex in KBr + $PbBr_2$-Lsg.
4 – – – Kristallphosphor: KBr + $PbBr_2$.

Höhenverhältnisse der zwei bei kürzeren Wellen liegenden Banden im Phosphor und in der komplexen Lösung bei annähernd gleicher spektraler Lage der zwei Maxima (265 bzw. 273 mμ und 304 bzw. 308 mμ) verschieden sind (vgl. Fig. 6, Kurven 1 und 2).

Außerdem wurde die in der Komplexlösung stark ausgeprägte Bande bei 363,5 mμ im entsprechenden Kristallphosphor von Hilsch und Pohl

nicht aufgefunden. Das ist der einzige Fall für alle bisher dargestellten Alkalihalogenidphosphore, wo eine wesentliche Differenz zwischen den Absorptionskurven des Phosphors und des entsprechenden Komplexes festzustellen ist. Dieser Ausfall der einen Absorptionsbande im Kristallphosphor $PbJ_2 + KJ$ muß aber auch ganz unabhängig von irgendwelchen Beziehungen zu den Komplexionen als überraschend angesehen werden, da man beim Vergleich der Absorptionskurven der Kristallphosphore mit Silberhalogenid und Thallohalogenid in der Reihenfolge Cl-Br-Jod einerseits und derjenigen mit Bleichlorid und Bleibromid andererseits

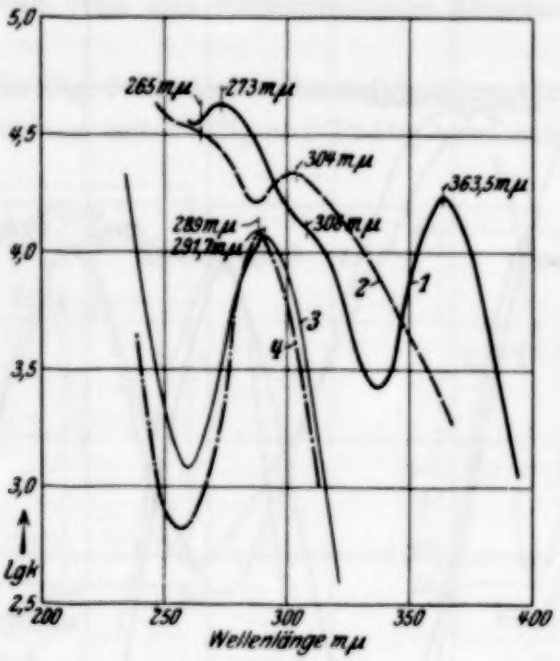


Fig. 6.
1 ——— Bleikomplex in $KJ + PbJ_2$-Lsg.
2 – – – Kristallphosphor: $KJ + PbJ_2$.
3 ——— Bleikomplex in $KCl + KBr$ (1 : 1) + $PbCl_2$-Lsg.
4 – – – Kristallphosphor: $KCl + KBr$ (1 : 1) + $PbCl_2$.

nach der relativen Lage der Banden (vgl. Tabelle 1) aus Analogiegründen das Auftreten einer Absorptionsbande im Kristallphosphor $KJ + PbJ_2$ in der Gegend von 360 bis 370 mμ erwarten sollte, also da, wo wir sie auch tatsächlich beim PbJ_2-Komplex gefunden haben.

Allerdings fällt es bei der Betrachtung der Absorptionskurve des Kristallphosphors $KJ + PbJ_2$ in der betreffenden Veröffentlichung* auf, daß bei Wellenlängen > 333 mμ nur noch *ein* Meßpunkt liegt; es besteht also immerhin die Möglichkeit, daß ein etwa in diesem Gebiet liegendes

* R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928; insbesondere Fig. 12 daselbst.

Maximum bei der Messung unbeachtet blieb. Außerdem sei erwähnt, daß sich nach den Angaben von Hilsch und Pohl der Kristallphosphor mit PbJ_2 nur sehr schwer herstellen ließ und gegenüber allen anderen Phosphoren eine Ausnahmestellung einnehmen soll.

Abgesehen von dem Falle $KJ + PbJ_2$, bei welchem wir die Frage offen lassen müssen, sehen wir also *bei dem Vergleich der Alkalihalogenidphosphore und der Komplexionen mit Bleihalogenid und Thallohalogenid eine vollkommene Bestätigung der Beobachtungen bei den entsprechenden Systemen mit Silberhalogenid und Cuprohalogenid über die weitgehende Übereinstimmung der aktiven Zentren in den Kristallphosphoren mit den Komplexionen.*

Zur Übersicht sind in Tabelle 1 die charakteristischen Maxima der untersuchten Kristallphosphore mit den entsprechenden Absorptionsbanden der Komplexionen zusammengestellt. Die Übereinstimmung ist evident.

Tabelle 1. Vergleich der charakteristischen Absorptionsbanden der Alkalihalogenidphosphore und der Komplexionen.

System	Kristallphosphore		Komplexionen	
	Lage der Maxima mμ	Halbwertsbreite mμ	Lage der Maxima mμ	Halbwertsbreite mμ
NaCl + AgCl	210	10	216,2	18
KCl + AgCl			215,6	20
NaBr + AgBr	219	10	227,5	21,5
KBr + AgBr			226,5	21
KJ + AgJ	254	Doppelbande	252	Doppelbande
KCl + CuCl	269 / 265	35 / 40 zwei Versuche	272	28
KBr + CuBr	265	30	276	25
KCl + $PbCl_2$	273 196	12 —	272 etwa 195	12,9 —
KBr + $PbBr_2$	302 223	15 —	304 223,5	17,6 —
KCl + KBr (1 : 1)	289	21	291,7	25,2
KJ + PbJ_2	? 304 etwa 265	? — —	363,5 etwa 308 273	24,4 — —
KCl + TlCl	247,5 196	10,5 13,3	242 nicht bestimmbar	19,3 —
KBr + TlBr	261 210	13 —	262,5 nicht bestimmbar	26,5 —
KJ + TlJ	287 236 218	16 — —	299,5 nicht best. nicht best.	30 — —

Auf Grund der für die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionskurven in den komplexen Lösungen erhaltenen Ergebnisse, wie sie oben geschildert wurden, kann man *die bisherigen Aussagen noch in folgender Weise ergänzen*:

Aus der Tatsache, daß einerseits die Absorptionsbanden der koordinativ gesättigten Komplexe sich außerordentlich stark verändern, wenn die Halogenionenkonzentration der Lösung verringert wird und infolgedessen nach dem Massenwirkungsgesetz halogenärmere Komplexe entstehen, daß aber andererseits die Absorptionsbanden der gesättigten Komplexe mit denen der aktiven Zentren, soweit man bei der vollkommen andersartigen Umgebung (hier festes Ionengitter, dort wässerige Lösung) überhaupt erwarten kann, übereinstimmen, muß man *zwangsläufig den Schluß ziehen, daß die aktiven Zentren der Phosphore weitgehend die gleiche Konstitution wie die koordinativ gesättigten Komplexionen besitzen.*

III. Bemerkungen über die Zuordnung der Absorptionsbanden in Kristallen und Lösungen. Wegen des engen Zusammenhanges zwischen den Absorptionskurven der Kristallphosphore und der Komplexionen lassen sich auch die Bemerkungen, die in Abschnitt Vc der Abhandlung (IV) über die Lage und Zuordnung der Absorptionsbanden der Komplexionen gemacht wurden, auf die Absorptionsbanden der Phosphore übertragen.

Sie gipfeln in der Vorstellung, daß von den charakteristischen Absorptionsbanden der Komplexionen, und also auch der aktiven Zentren der Phosphore, die erste, dem sichtbaren Gebiet näher gelegene Bande aus der ersten Absorptionsbande des betreffenden Metallions, die zweite, wesentlich höhere aus der Absorptionsbande der Halogenionen in der Weise entsteht, daß bei der Kopplung des Metallions mit drei bis vier Halogenionen zu den gesättigten Komplexionen bzw. zu den aktiven Zentren der Kristallphosphore die Eigenfrequenzen der einfachen „Ionen verstimmt" und zwar erniedrigt werden. Danach wäre, wie in Abschnitt Vc der Abhandlung (IV) ausgeführt wurde, die ungewöhnliche Höhe der zweiten Bande, die Aufspaltung der zweiten Bande im Bleijodidphosphor und im Thallojodidphosphor, die Existenz einer einheitlichen Bande in dem aus dem Mischkristall KCl + KBr (1 : 1) + $PbCl_2$ bestehenden Phosphor und schließlich das Auftreten einer Doppelbande bei den Phosphoren mit Silberhalogenid ohne weiteres verständlich.

Es möge aber ausdrücklich betont werden, daß die Ausführungen dieses voranstehenden (klein gedruckten) Absatzes, nur hypothetischen Charakter haben; sie stellen zwar eine Erklärungsmöglichkeit dar, sind aber keineswegs bewiesen; es liegt noch zu wenig experimentelles Material vor.

Außerdem soll in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß Pohl* und Mitarbeiter in einigen Fällen eine näherungsweise Übereinstimmung in der Lage der charakteristischen Absorptionsbanden der Phosphore mit Absorptionsbanden der entsprechenden *reinen* Schwermetallhalogenide in festem Zustand festgestellt haben. Jedoch sind diese Beziehungen keineswegs so allgemein wie die Beziehungen der Phosphore zu den Komplex-

* R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **48**, 384, 1928.

ionen; für die Alkalihalogenidphosphore mit Silber- und Kupferhalogenidzusätzen treten sie z. B. nach ihren Angaben nicht auf*. Oft weisen die reinen Schwermetallhalogenide in fester Form im betrachteten Spektralgebiet mehr Banden auf als die entsprechenden Phosphore**. Außerdem ist in der *Form der Absorptionskurven* der Phosphore und der reinen Schwermetallhalogenide *in keinem Falle eine Übereinstimmung* zu erkennen. Im Gegensatz zu der auffallenden Schärfe der charakteristischen Absorptionsbanden der Alkalihalogenidphosphore, die sich auch in ähnlicher Weise bei den Komplexionen wiederfindet, sind in den Absorptionskurven der reinen Schwermetallhalogenide nur ganz verwaschene und kaum ausgeprägte Banden zu erkennen. Über die Zuordnung dieser Banden kann man heute noch nichts Sicheres aussagen.

IV. Zusammenfassung. 1. In einer früheren Untersuchung über die chemischen Ursachen der charakteristischen, für die optische Erregbarkeit verantwortlichen Absorptionsbanden der Alkalihalogenidphosphore mit Schwermetallhalogenidzusatz wurde die weitgehende Übereinstimmung dieser Absorptionsbanden in den Phosphoren bei Silber- und Cuprohalogenidzusatz mit den Absorptionsbanden der komplexen Lösungen von Silberhalogenid und Cuprohalogenid in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen aufgedeckt. Dieser enge Zusammenhang zwischen den aktiven Zentren der Kristallphosphore und den Komplexionen wurde in der vorliegenden Untersuchung in gleich weitgehendem Ausmaße bei dem Vergleich der Absorptionsbanden der komplexen Lösungen von Bleihalogenid und Thallohalogenid in konzentrierten Alkalihalogenidlösungen und der entsprechenden Kristallphosphore mit Bleihalogenid- und Thallohalogenidzusatz wiedergefunden.

2. Auf Grund der für die Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsbanden in den komplexen Lösungen erhaltenen Ergebnisse kann man diese Aussagen dahin ergänzen, daß die aktiven Zentren der Kristallphosphore weitgehend die gleiche Konstitution wie die *koordinativ gesättigten* Halogenokomplexionen der Schwermetalle (z. B. $PbCl_4^{--}$) haben müssen.

Herrn Kun-Hou Lih bin ich für die Berechnung und die Herstellung der Figuren zu großem Dank verpflichtet.

München, Chem. Lab. d. bayer. Akad. d. Wiss., Physik.-chem. Abt.

* H. Fesefeld u. Z. Gyulai, Göttinger Nachr. (Math.-phys. Klasse) 1929.
** Vgl. H. Fesefeld, ZS. f. Phys. **64**, 741, 1930; Fig. 1.

Prüfung zweier Verfahren zur Bestimmung von Kontaktspannungen an Halbleitern.

Von **G. Mönch** in Erlangen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1931.)

Es wird gezeigt, daß die nach dem Thomsonverfahren bestimmten Kontaktspannungen zwischen Metall und Halbleitern (CuO, Cu_2O, AgJ, Ag_2S, Se) dem Betrag nach gleich den Werten sind, die aus der Parallelverschiebung von Emissionskennlinien erhalten werden. — Die an Halbleiteroberflächen häufig auftretenden Ladungsstauungen machen das Glühemissionsverfahren unter den hier eingehaltenen Versuchsbedingungen (Ströme unter 10^{-8} Amp.) nicht unverwendbar. — Die an der Oberfläche der Halbleiter gemessenen Kontaktspannungen sind unabhängig von dem Metall, das als Unterlage dient, d. h. auch die untersuchten Halbleiter einschließlich des als Ionenleiter betrachteten AgJ lassen sich in eine Spannungsreihe eingliedern. — Auf die erhaltenen Absolutwerte der Kontaktspannung wird kein Gewicht gelegt, ebensowenig wird zu der Frage Stellung genommen, ob in der Kontaktspannung eine Materialkonstante vorliegt.

Versuche über die äußere lichtelektrische Wirkung an Halbleitern hatten gezeigt, daß das lichtelektrische Verhalten der Halbleiter unabhängig davon, ob Elektronen- oder Ionenleitung vorliegt, sich von dem der Metalle nicht unterscheidet*. Es ergab sich hier wie dort eine langwellige Grenze und eine von dieser zu höheren Frequenzen linear ansteigende Elektronenenergie mit mehr als linear wachsender Ausbeute. Aus diesen Versuchsergebnissen war in Hinblick auf die bei Metallen sichergestellte Beziehung $h\nu_{02} - h\nu_{01} = K_{12}$, (wobei ν_{01} und ν_{02} die Grenzfrequenzen zweier Metalle, K_{12} deren Kontaktspannung bedeutet), zu schließen, daß auch zwischen Halbleitern ein Kontaktpotential besteht. Der Mechanismus dieser Erscheinung soll dabei völlig dahingestellt bleiben.

Da weitere Parallelversuche zwischen lichtelektrischem Effekt und Kontaktspannung vorgesehen sind, erschien es wünschenswert, Kontaktspannungen an Halbleitern unabhängig von lichtelektrischen Meßverfahren nachweisen zu können. Dabei ergibt sich aus Mangel an erprobten Methoden die Notwendigkeit, festzustellen, ob die bei Metallen bewährten Verfahren auch für Halbleiter brauchbar sind; eine Aufgabe, mit der sich vorliegende Arbeit beschäftigt.

Es wurden dazu folgende Fragen angegriffen:

1. Ergibt das bei Metallen bewährte Thomsonverfahren zur Bestimmung der Kontaktspannung durch Kapazitätsänderung auch für Nichtmetalle

---

* R. Fleischmann, Ann. d. Phys. **5**, 73, 1930.

hinreichender Leitfähigkeit übereinstimmende Werte mit dem Glühemissionsverfahren, dessen Brauchbarkeit für Metalle in drei früheren Arbeiten nachgewiesen wurde*?

2. Ist die zwischen Halbleiter und Metall gemessene Kontaktspannung noch von dem Metall, das die Unterlage des Halbleiters bildet, abhängig? Es erschien denkbar, daß ein Unterschied zwischen Elektronen- und Ionenleitern sich dadurch erkennen ließe, daß die zwischen Ionenleiter und Metall gemessene Kontaktspannung von dem Metall der Unterlage abhängt, während für eine Kette von Elektronenleitern die Spannungsreihe gilt.

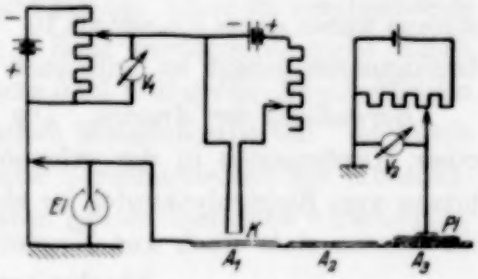


Fig. 1. Anordnung und Schaltskizze zur Bestimmung von Kontaktspannungen nach zwei verschiedenen Methoden.

3. Wie wird die Oberfläche des Halbleiters durch Auftreffen eines Elektronenstrahls verändert, insbesondere die Ergebnisse gefälscht durch die auch bei Fleischmann** störende und auch aus anderen Erscheinungen zu schließende Ladungsstau an der Halbleiteroberfläche?

Den aufgeworfenen Fragen entsprechend, liegt der Darstellung folgende Einteilung zugrunde.

1. Vergleich der zwei Meßverfahren,
2. Beziehung der gemessenen Werte zur Unterlage des Halbleiters,
3. der Einfluß einer Elektronenbeschickung und die „vorgetäuschte Kontaktspannung".

1. Vergleich der Methoden.

Versuchsanordnung und Gang der Messung. A_1, A_2 und A_3 (Fig. 1) sind drei gleichgeformte Anoden aus verschiedenen Stoffen mit verschiedenen Oberflächen.

Sie wurden hintereinander vor die Kathode K geschoben und die drei Kurven Anodenaufladung ***(El)***—Glühfadenspannung (V_1) aufgenommen. Man erhält drei gleichartige Kurven, die gegeneinander um die Kontaktspannung A_1/A_2, A_2/A_3 und A_1/A_3 verschoben sind.

Mit der Gegenplatte Pl, die magnetisch gehoben werden kann, werden nach der Thomsonmethode die Kontaktspannungen Pl/A_1, Pl/A_2 und Pl/A_3 bestimmt. Sie sind gleich der an V_2 abgelesenen, mit entgegen-

* G. Mönch, ZS. f. Phys. **47**, 522, 1928; **65**, 233, 1930; H. Kösters, ebenda **66**, 807, 1930.

** l. c.

gesetztem Vorzeichen versehenen Spannung, für die *El* beim Heben von *Pl* keinen Ausschlag zeigt. Durch Subtraktion der drei gemessenen Werte voneinander erhält man A_1/A_2, A_2/A_3 und A_1/A_3.

Ausführliche Beschreibung der Anordnung befindet sich in der kürzlich erschienenen Arbeit* über den Vergleich der Verfahren für Metalle.

Es wurde dasselbe Versuchsrohr und auch dasselbe dort eingehend ausgeführte Meßverfahren bei der Elektronenmethode benutzt. Die Meßströme waren dabei kleiner als 10^{-8} Amp. Alles, was dort über die Vakuumbedingungen gesagt ist, gilt auch hier.

Herstellung der Anoden. Die Anode aus CuO wurde durch Oxydation einer Kupferplatte in der offenen Bunsenflamme, oder später durch Erhitzen von Elektrolytkupfer im elektrischen Ofen hergestellt. Sie bestand im Innern stets noch aus Kupfer. Eine Cu_2O-Platte erhielt man durch Abschmirgeln der oberflächlichen Oxydschicht. Als Ag_2S-, AgJ- und Ag-Platten kamen zwei verschiedene Plattensätze zur Anwendung. Der erste Satz entstand durch Auflöten einer 0,01 mm starken Silberfolie auf Messingblech, 0,3 mm stark, und oberflächliche Behandlung der Folie mit $(NH_4)_2S$ bzw. Joddampf. Der Joddampf wirkte auf die etwas erwärmte Silberfläche ohne Luftabschluß. Die Oberfläche der dritten Platte mit Silberoberfläche wurde vor dem Einsetzen in das Versuchsrohr mit Äther, Alkohol und destilliertem Wasser gewaschen. Der zweite Satz bestand aus massivem Silber. Nach dem Erhitzen und Einwirken von H_2S an der Luft bildete sich nach 2 Stunden eine genügend dicke Ag_2S-Schicht. Die Jodierung erfolgte durch Erhitzen des Bleches und des Jods bei vermindertem Druck (ungefähr 1 mm).

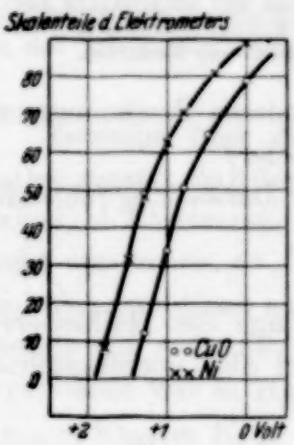


Fig. 2.
Emissionskennlinien für verschiedene Anoden.

Die Wirkung des Lichtes auf die Ag J-Oberfläche wurde nicht besonders berücksichtigt, da sich bei Fleischmann** lichtelektrisch kein Unterschied zwischen belichteten und unbelichteten Platten gezeigt hatte, jedoch intensive Bestrahlung wie z. B. am Fenster vermieden.

Bei einer Versuchsreihe bestand die Gegenplatte (*Pl*) der Thomsonmethode aus Kupferoxyd, einer in der Bunsenflamme oberflächlich oxydierte Kupferplatte.

* G. Mönch, ZS. f. Phys. **65**, 235, 1930.
** R. Fleischmann, l. c.

Ergebnisse. Die Verfahren wurden an CuO, Cu_2O, AgJ und Ag_2S verglichen. Mit der Elektronenmethode konnten für Halbleiter—Metall, wie Fig. 2 zeigt, genau so parallele Kurven wie bei Metall—Metall aufgenommen werden.

Die nach beiden Verfahren gemessenen Werte stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit und unter Berücksichtigung einer oft auftretenden zeitlichen Änderung der Kontaktspannung überein. Über 50 vergleichende Meßpaare belegen die Übereinstimmung. Sehr vereinzelte, nicht durch die zeitliche Veränderung bedingte (höchstens 0,05 Volt große) Abweichungen wurden auch hier wie bei Messungen zwischen Metallen erhalten. Es wurde zu ihrer Erklärung wie früher* die örtliche Verschiedenheit der Kontaktspannung herangezogen. Was in der früheren Arbeit über diese Abweichung gesagt worden ist, gilt auch hier.

Tabelle 1.

Gemessene Kontaktspannungen:
Th *nach der Thomson-*, El *nach der Elektronenmethode.*

I Ni/CuO		II Cu/CuO		III Cu/Cu_2O		IV Ag/Ag_2S		V Ag/AgJ	
+ 0,51	Th	+ 0,28	El	+ 0,33	Th	— 0,55	El	— 0,30	El
+ 0,53	El	+ 0,28	Th	+ 0,30	El	— 0,46	Th	— 0,28	Th
+ 0,44	Th	+ 0,25	El	+ 0,25	El	— 0,50	El	— 0,31	El
+ 0,40	El	+ 0,22	Th	+ 0,25	Th	— 0,46	Th	— 0,34	Th
+ 0,45	Th	+ 0,15	El	+ 0,23	El	— 0,45	El	— 0,30	El
+ 0,50	El	+ 0,14	Th	+ 0,28	Th	— 0,46	Th	— 0,26	Th
+ 0,27	Th	+ 0,15	El	+ 0,25	El	— 0,50	El	+ 0,39	El
+ 0,25	El	+ 0,11	Th	+ 0,31	Th	— 0,52	Th	+ 0,38	Th
+ 0,23	Th					— 0,51	El	+ 0,40	El

Tabelle 1 zeigt fünf Beispiele der vergleichenden Messungen. Die Werte innerhalb einer Spalte sind bis zum Abschlußstrich unmittelbar hintereinander gemessen worden.

Bei fast allen angeführten Meßreihen verändern sich die Kontaktspannungen mit der Zeit, dabei erfolgt die zeitliche Veränderung durchaus nicht immer in einer Richtung. Spalte I und III enthalten Meßreihen, während der die Kontaktspannungen anfänglich kleiner werden, später wieder ansteigen. Nach Ursachen für dieses Verhalten wurde nicht gesucht.

* G. Mönch, ZS. f. Phys. **65**, 237, 1930.

2. Beziehung der Kontaktspannung zur Unterlage des Halbleiters.

Erste Anordnung.

Zur Feststellung eines Einflusses des unter dem Halbleiter liegenden Metalls auf die an der Oberfläche des Halbleiters gemessene Kontaktspannung mußte die Unterlage des Halbleiters verändert werden können. Dazu wurden massive Cu_2O-, Ag_2S-, AgJ- und Se-Platten auf einer Anode verschiebbar angeordnet, die halbseitig verschiedene Oberflächen hatte, zwischen denen nachweisbar eine Kontaktspannung bestand.

Versuchsanordnung. In Fig. 3 sind alle aufeinanderliegenden Teile der Anordnung getrennt übereinander gezeichnet. Als Unterlage aller Teile

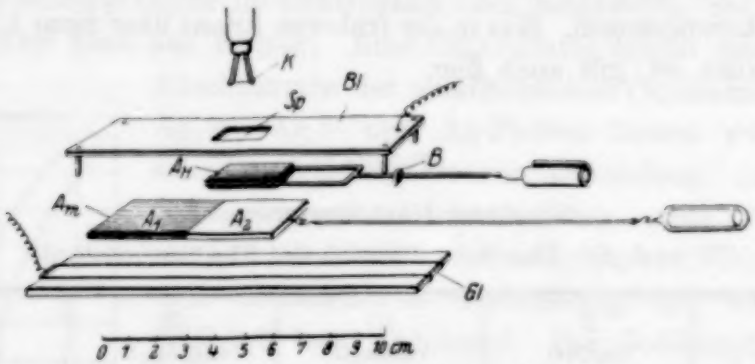


Fig. 3. Anordnung zur Bestimmung der Unabhängigkeit der an der Halbleiteroberfläche A_H gemessenen Kontaktspannung von dem als Unterlage dienenden Metall A_1 bzw. A_2.

diente wieder eine Glasplatte *Gl* mit zwei Kupferdrähten als Gleitschienen für die Anoden und Zuleitungen zum Elektrometer.

Die Metallanode besteht aus einem Stück Messingblech, Am ($7 \times 3{,}5 \times 0{,}3\,cm^3$), das zur Hälfte vernickelt (A_1), zur Hälfte verkupfert (A_2) ist. Auf der Anode liegt, in einen kleinen Glasbügel eingespannt und wie die Metallanode (Am) elektromagnetisch verschiebbar, der Halbleiter A_H. Im Falle sich der Halbleiter während der Messung vor der Kathode befindet, läßt eine geerdete Blende *Bl* mit dem Spalt *Sp* ($1{,}4 \times 0{,}4\,cm^2$) die von der Kathode *K* kommenden Elektronen nur über die Halbleiteranode zum Elektrometer gelangen.

Metallanode und Halbleiteranode sind unabhängig voneinander verschiebbar. Befindet sich A_H vor der Glühkathode, also unter dem Spalt *Sp*, so läßt sich infolge der Trägheit der Verschiebungsvorrichtung von A_H die Platte A_m unter A_H fortbewegen, ohne daß A_H seine Lage bezogen auf die Kathode verändert. Der kleine Glasbügel *B* an der Glasführungsstange von A_H greift über die Führungsstange von A_m, so daß eine größere seitliche Verschiebung von A_H auf A_m nicht vorkommen konnte.

Meßverlauf. Direkt unter dem Spalt *Sp* befindet sich A_1; es wird die Emissionskurve aufgenommen, während A_H durch *Bl* abgedeckt auf A_2 liegt. Es wird A_2 vor *Sp* geschoben und A_H auf A_1. Die aufgenommene Kurve ist zur ersten parallel um die Kontaktspannung A_1/A_2 verschoben. A_H wird vor den Spalt gebracht und die zwei entsprechenden Kurven aufgenommen, wenn sich A_1, dann A_2 unterhalb A_H befindet.

Herstellung der Halbleiterplatten. Die Cu_2O-Platte war ein großes bei der Oxydation im elektrischen Ofen abgesprungenes Stück ($3 \times 2{,}5 \times 0{,}15\,cm^3$) mit einseitiger (der Kathode zugekehrter) dünner Oxydhaut. Ag_2S-Platten wurden durch Pressen von reinem Ag_2S-Pulver in einer Form hergestellt. Die AgJ-Platten teils durch Pressen, teils wie auch beim Se durch Schmelzen in Formen. Nur die geschmolzenen AgJ-Platten erfuhren vor der Messung eine oberflächliche Behandlung; sie wurden mit scharfer Klinge abgezogen. Die Plattengröße war durchschnittlich $2{,}5 \times 1{,}5 \times 0{,}1\,cm^3$.

Ergebnisse. Die Messungen ergaben für Cu_2O, Ag_2S, AgJ und Se die Unabhängigkeit von der Unterlage. Die an diesen Halbleitern aufgenommenen Glühemissionskurven waren identisch, unabhängig, ob A_1 oder A_2 zur Unterlage diente, wobei vor wie nach der Aufnahme der Kurve an A_H die Kontaktspannung A_1/A_2 meist in der Größe von 0,3 Volt gemessen wurde*.

Zweite Anordnung (AgJ).

Da nach Tubandt** AgJ ein reiner Ionenleiter ist, so war eine Abhängigkeit von der Unterlage zu erwarten. Der Versuch mit AgJ zeigte zwar eine Unabhängigkeit, erschien jedoch noch nicht befriedigend und wurde in etwas abgeänderter Form wiederholt.

Versuchsanordnung und Meßverlauf. Eine massive AgJ-Platte enthielt zwei eingeschmolzene Elektroden aus Ag und Ni (0,1 cm Durchmesser) (Fig. 4). Am Ag war nach 5 cm ein Nickeldraht hart angelötet, so daß zwei gleiche Nickeldrähte das Versuchsrohr verließen.

---

* Nur bei AgJ wurde gleich zu Beginn der ersten Messung ein Unterschied genau von der Größe der Kontaktspannung A_1/A_2 bemerkt. Trotz mehrfacher sorgfältiger Wiederholungen der Messungen teils an gleicher umgeschmolzener Substanz, teils an frisch hergestellten gegossenen oder gepreßten Platten war keine Abhängigkeit von der Unterlage festzustellen. Vermutlich hatte sich bei der dagegen sprechenden Messung die AgJ-Platte gegenüber der Blende verschoben, so daß die Elektronen doch auf das darunterliegende Metall gelangen konnten.

** C. Tubandt, ZS. f. anorg. Chem. **117**, 1, 48, 1921; **160**, 222, 1927.

Ein ausgeblendeter Elektronenstrahl fiel auf die AgJ-Platte. Das Elektrometer stand abwechselnd mit der Elektrode 1, dann mit 2 in Verbindung. Die zwei an den Elektroden aufgenommenen Kurven wurden in ihrer Lage zueinander verglichen.

Herstellung der Halbleiterplatte. Zum Versuch dienten zwei AgJ-Platten. Die erste wurde aus käuflichem AgJ bei Tageslicht durch Pressen in eine Form hergestellt. Die zweite bestand aus gleichartigem AgJ-Pulver, das

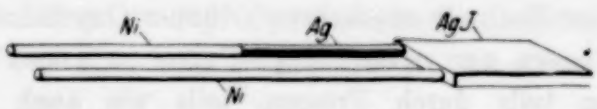


Fig. 4. AgJ-Platte mit verschiedenen eingeschmolzenen Elektroden zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Ableitungsdrähte auf die an der AgJ-Oberfläche gemessene Kontaktspannung.

nach Übergießen mit Salpetersäure zur Entfernung von Silberresten und gründlichem Waschen mit destilliertem Wasser in trockenem Zustand in eine mit Papier ausgelegten Eisenform gepreßt wurde. Dabei wurde von der chemischen Behandlung bis nach der Messung nur bei rotem Licht gearbeitet. Die Bestrahlung durch den glühenden Wolframdraht war unvermeidlich.

Nach der Messung wurde an den Elektroden ein Akkumulator angelegt und ein Strom von 10^{-6} Amp. gemessen, der den Kontakt der Elektroden mit der AgJ-Platte nachwies.

Ergebnisse. Die Messungen lassen auch hier, wie lichtelektrisch schon beobachtet*, keine auffällige Verschiedenheit des Verhaltens von belichtetem und wenig belichtetem AgJ erkennen. Die an den beiden Elektroden aufgenommenen Glühemissionskurven der ersten Platte sind weniger als 0,02 Volt gegeneinander verschoben, bei der gesäuberten und in rotem Licht behandelten zweiten Platte ist die Verschiebung kleiner als 0,005 Volt, also innerhalb der Meßgenauigkeit.

Da im Falle einer Abhängigkeit von dem Metall der Elektroden eine Verschiebung in der Größenordnung von $^1/_{10}$ Volt zu vermuten ist, so läßt der Ausfall der Messung erster wie zweiter Anordnung trotz theoretischer Bedenken auf eine Unabhängigkeit der Messung von dem als Unterlage zur AgJ-Platte dienenden Metall schließen.

---

* R. Fleischmann, l. c.

3. Der Einfluß der Elektronenbeschickung und die „vorgetäuschte Kontaktspannung".

Wirkung der Elektronenbeschickung bei der Elektronenmethode. Wie bei den Metallen zeigte sich bei den Halbleitern ein Einfluß der bei der Elektronenmethode unumgänglichen Elektronenbeschickung (Stromstärken unter 10^{-8} Amp.). Bei den Metallen* machte sich der Einfluß so bemerkbar, daß der zwischen einer Anodenplatte (A_1, A_2 oder A_3) und der Gegenplatte der Thomsonmethode gemessene Wert, z. B. A_1/Pl sich wesentlich verkleinert hatte, wenn zwischendurch mit der Elektronenmethode gemessen worden war. Unter der Annahme, daß die Platte Pl sich nicht oberflächlich verändert hatte (die Berechtigung dieser Annahme folgt aus später angeführten Ergebnissen), wurde aus dem Meßergebnis ein Negativerwerden der Metalle (A_1, A_2 und A_3) gefolgert. Dabei war die Änderung der mit einer Hilfsplatte gemessenen Werte A_1/Pl, A_2/Pl und A_3/Pl ungefähr gleich groß. Sie trat deswegen bei den gesuchten Endergebnissen A_1/A_2, A_1/A_3 und A_2/A_3 gar nicht hervor. Die Verschiebung konnte daher mit der Elektronenmethode auch nicht festgestellt werden, da man mit dieser nur die Werte A_1/A_2, A_1/A_3 und A_2/A_3 mißt.

Anders verhielt es sich bei den Halbleitern. Nach der Elektronenbeschickung wurden die Halbleiter positiver. Von 46 Messungen sprechen 24 dafür, 7 dagegen, bei 15 ist die Verschiebung innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit.

Die Verteilung der Ergebnisse unter den Halbleitern CuO, Cu_2O AgJ und Ag_2S ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Anzahl der Fälle, bei denen die Halbleiter CuO, Cu_2O, AgJ *und* Ag_2S *durch Elektronenbeschickung positiver, negativer oder nur innerhalb der Meßgenauigkeit verändert werden.*

	Die Halbleiter werden		
	positiver	negativer	nicht über 0,02 Volt verändert
CuO	13	3	9
Cu_2O	4	3	1
AgJ	2	0	3
Ag_2S	5	1	2
Summe	24	7	15

* G. Mönch, ZS. f. Phys. **65**, 239, 1930.

Das zu den Metallen entgegengesetzte Verhalten der Halbleiter gibt auch die Gewißheit, daß die Veränderung der Platte *Pl* zur Erklärung der Verschiebung nicht in Frage kommt.

Tabelle 3.

Gemessene Kontaktspannungen zwischen Metall—Metall und Halbleiter—Metall vor, während und nach der Elektronenbeschickung.
Th *nach der Thomson-*, El *nach der Elektronenmethode.*

	I	II	III		
	Ag/Ni_H	Ag_2S/Ni_H		Ag/Ag_2S	
Vor der Elektronenbeschickung . . .	— 0,10	+ 0,16	1	— 0,26	Th
Während der Elektronenbeschickung	—	—	2	— 0,57	El
Nach der Elektronenbeschickung . .	— 0,38	+ 0,21	3	— 0,59	Th
	Ni/Ni_H	Cu_2O/Ni_H		Ni/Cu_2O	
Vor der Elektronenbeschickung . . .	— 0,05	— 0,38	1	+ 0,33	Th
Während der Elektronenbeschickung	—	—	2	+ 0,24	El
Nach der Elektronenbeschickung . .	— 0,13	— 0,35	3	+ 0,22	Th
	Ni/Ni_H	CuO/Ni_H		Ni/CuO	
Vor der Elektronenbeschickung . . .	— 0,60	— 1,18	1	+ 0,58	Th
Während der Elektronenbeschickung	—	—	2	+ 0,25	El
Nach der Elektronenbeschickung . .	— 0,69	— 0,96	3	+ 0,27	Th
	Ag/Ni_H	AgJ/Ni_H		Ag/AgJ	
Vor der Elektronenbeschickung . . .	— 0,10	— 0,13	1	+ 0,03	Th
Während der Elektronenbeschickung	—	—	2	— 0,30	El
Nach der Elektronenbeschickung . .	— 0,38	— 0,10	3	— 0,28	Th

Tabelle 3 enthält vier Beispiele, die deutlich das verschiedene Verhalten der Metalle und Halbleiter zeigen. In Spalte I stehen die nach dem Thomsonverfahren gemessenen Kontaktspannungen zwischen zwei Metallen, in Spalte II die nach gleichem Verfahren zeitlich unmittelbar hinterher erhaltenen Kontaktspannungen zwischen Halbleitern und Metallen. Die Werte 1 und 3 in Spalte III sind für jedes der vier Beispiele die Differenz $A_1/\mathrm{Ni}_H - A_2/\mathrm{Ni}_H = A_1/A_2$. Nach der Bestimmung von 1 wurde der Wert 2 nach der Elektronenmethode, unmittelbar danach der Wert 3 nach der Thomsonmethode bestimmt. Es sind 1 bis 3 in Spalte III hintereinander ausgeführte Messungen; davon stimmen 2 und 3 jedesmal innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit in ihrer Größe überein. Bei einer Wiederholung der Elektronenbeschickung zeigte sich die Verschiebung meist kaum noch. Ein Beispiel hierfür ist in Tabelle 1 enthalten. Die Messungen 2 und 3 an Ag/AgJ (Tabelle 3) sind die gleichen der ersten zwei in Spalte V der Tabelle 1. Sämtliche Werte in Spalte V weichen längst nicht so voneinander ab wie vielleicht 1 und 2 in Spalte III (Tabelle 3).

Diese Verschiebung kann nicht die als Störung befürchtete „vorgetäuschte Spannung" sein, da sie anstatt in der Größenordnung von einigen Volt zu sein, nur einige zehntel Volt beträgt. Im Falle der Ausbildung einer Elektronenhaut an der Oberfläche des Halbleiters hätte außerdem der Halbleiter negativer statt positiver werden müssen.

Wie bei Metallen, so könnte der Grund dieser Verschiebung eine Oberflächensäuberung der Anoden durch die Elektronen sein. Auf die Frage, warum sich die Halbleiter anders als die Metalle verhalten, wurde nicht weiter eingegangen. Es läßt sich nur sagen, daß die Verschiebung bei Halbleitern auch nach der Füllung des Versuchsrohres mit Wasserstoff durch ein Palladiumrohr in gleicher Richtung erfolgt.

Die „vorgetäuschte Kontaktspannung" an isolierenden Oberflächen. Um die „vorgetäuschte Kontaktspannung", eine Elektronenhaut an der Oberfläche, in ihrer Einwirkung auf die Emissionskurven kennenzulernen, wurde eine Kupferoberfläche mit einer Zaponlackhaut überzogen. Die Lackschicht, die schlechter als die benutzten Halbleiteroberflächen leitet, mußte nach der Beschießung mit Elektronen eine Oberflächenladung behalten.

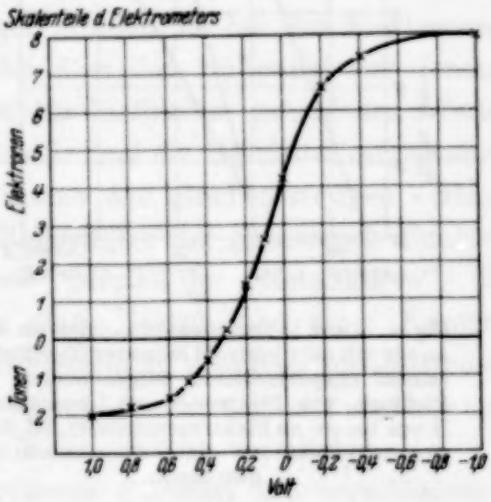


Fig. 5. Emissionskennlinie eines 0,1 mm starken Wolframdrahtes.

Da man mit einem Wolframdraht bei tieferen Glühtemperaturen einen positiven Ionenstrom erhalten kann, der von der gleichen Größenordnung des Elektronenstroms (für gleiche Glühtemperatur) ist (Fig. 5), so war zu erwarten, daß die Anodenstromkurve verschieden ausfallen mußte, je nachdem die Halbleiteroberfläche vor der Messung von Ionen oder Elektronen getroffen worden war. Wurde anfänglich mit Elektronen gemessen und dann zu Ionen übergegangen, so war von Beginn an eine Elektronenhaut auf der Oberfläche vorhanden, die langsam verschwand. Umgekehrt, von Ionen kommend, in Richtung zum Elektronenstrom messend, mußte die Elektronenhaut erst gebildet werden. Da der Auf- und Abbau dieser Oberflächenladung sehr langsam (Größenordnung Stunden), jedenfalls langsamer als die Meßzeit (Größenordnung Sekunden) erfolgt, so mußten beide Kurven auseinanderfallen.

Voraussetzung zur Aufnahme stetiger Kurven war, daß die einzelnen Punkte in gleichen Zeitabständen und gleicher Änderung der beschleunigenden Spannung gemessen wurden.

Die Zaponhaut wurde längere Zeit vor dem Beginn der Messung mit Elektronen beschossen, wobei die äußere, die Elektronen beschleunigende

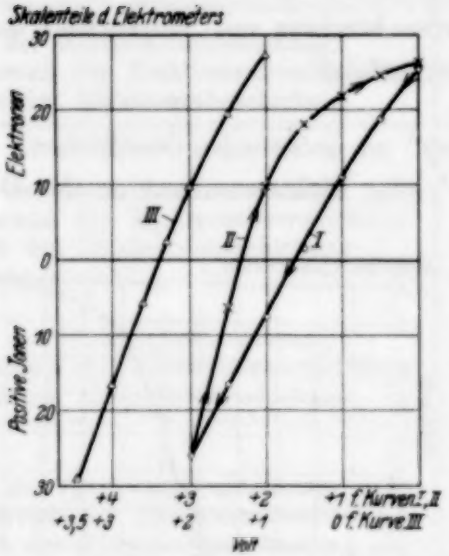


Fig. 6. I und II Emissionskennlinien an einer Anode mit sehr schlecht leitender Oberflächenschicht (Zaponlackhaut) aufgenommen; I in Richtung von Elektronen- zu Ionenströmen, II von Ionen- zu Elektronenströmen, III Emissionskennlinien an einer Metallanode aufgenommen.

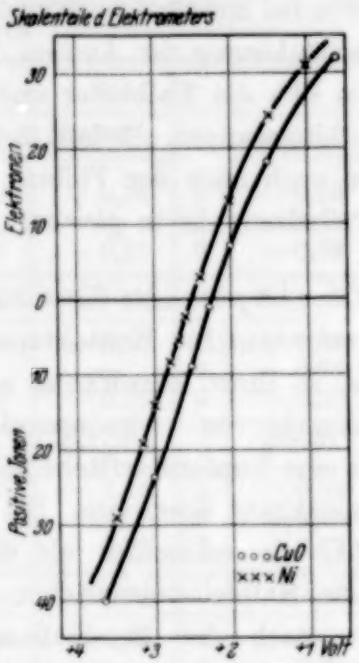


Fig. 7. Emissionskennlinien an einer Metall- und einer Halbleiter-Anode aufgenommen in der Nähe des Überganges von Elektronen- zu Ionenströmen.

Spannung einige zehntel Volt betrug. (Zugspannung, abgesehen von der Kontaktspannung, 0 Volt.)

Bei der an den Glühfaden angelegten Spannung $V = 0$ Volt hatte das Elektrometer für die in Fig. 6 gezeichnete Kurve I seine Höchstaufladung. Nachdem der Punkt feststand, wurde plötzlich $V = 0{,}5$ Volt (verzögernde Spannung) angelegt, gemessen und wieder abgeschaltet; nach einer Pause von 30 Sekunden 1,0 Volt angelegt und ein neuer Punkt erhalten. In gleichen Zeitabständen bei gleich großer Änderung der angelegten Spannung (0,5 Volt) wurde hintereinander Punkt für Punkt der Kurve I, dann anschließend Kurve II (Fig. 6) gemessen.

Geht man während der Messung allmählich von Elektronen- zu Ionenströmen über, so ist die Oberfläche negativer (Kurve I) als bei der Aufnahme

der Kurve von Ionen- in Richtung zu Elektronenströmen (Kurve II). Die erste Kurve liegt deshalb unterhalb der zweiten. Mißt man schneller als eine derartige Elektronenhaut gebildet oder aufgelöst werden kann, so erhält man als Ganzes eine geschlossene Kurve.

Bei einem weniger systematischen Vorgehen streuten die Meßpunkte wirr durcheinander.

Kurve III ist an einer Metallanode aufgenommen und zeigt den normalen Verlauf.

Ein ähnliches Verhalten wie eine zaponierte Oberfläche wird wahrscheinlich eine Halbleiterfläche zeigen, wenn sich an ihrer Oberfläche Elektronen festsetzen. Auf jeden Fall ist bei einem Halbleiter mit einer „Elektronenhaut" für den Übergang von Elektronen zu Ionen ein Kurvenverlauf der Kennlinie zu erwarten, der verschieden ist von der an einer Metallanode aufgenommenen Kurve. Ein derartiges Verhalten konnte jedoch bei keiner Halbleiteroberfläche bei gleichen Meßströmen beobachtet werden. Bei fast sämtlichen Messungen wurden die bei der Elektronenmethode aufgenommenen Kurven weiter über den Nullpunkt mit Ionenströmen fortgesetzt. Stets waren die für Halbleiter gefundenen Werte von derselben Deutlichkeit wie für Metalle und die Halbleiterkurve nahm ober- und unterhalb des Nullpunktes immer den gleichen stetigen Verlauf wie bei Metallen, unabhängig von der Reihenfolge der gemessenen Punkte. Es lag auch stets die „Halbleiterkurve" parallel der „Metallkurve". In Fig. 7 ist das Verhalten der Kurven einer Nickel- und einer Kupferoxydanode bei dem Übergang von Elektronen zu positiven Ionenströmen zu sehen. Die beiden Kurven haben die gleiche Gestalt und sind nur um die Größe der Kontaktspannung parallel zueinander verschoben.

Überschlagende Versuche mit größeren Strömen und verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten ließen derartige störende Erscheinungen auch an der Halbleiteroberfläche erkennen*.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei den benutzten Meßströmen unter 10^{-8} Amp. keine Oberflächenaufladung erfolgte.

Folgerungen.

Da die Elektronen- und die Thomsonmethode auch für Halbleiter innerhalb der Meßgenauigkeit den gleichen Wert ergeben, die an der Ober-

* Eine nähere Untersuchung dieser Frage an CuO und Cu_2O, die kürzlich von W. Leo im hiesigen Institut ausgeführt wurde, erscheint demnächst in den Annalen der Physik unter „Elektrisches und optisches Verhalten von Halleitern IV. Über Oberflächenladungen an Halbleitern im Vakuum".

fläche des Halbleiters bestimmte Kontaktspannung unabhängig von dem Metall ist, das dem Halbleiter als Unterlage dient, außerdem aber der Effekt der „vorgetäuschten Kontaktspannung" sich bei Meßströmen unterhalb 10^{-8} Amp. nicht störend bemerkbar macht, folgt, daß beide Verfahren zur Messung auch von Kontaktspannungen zwischen Metall—Halbleiter und Halbleiter—Halbleiter brauchbar sind.

Bemerkenswert ist, daß die Kontaktspannungen Halbleiter—Halbleiter und Halbleiter—Metall sich in der Größe nicht von der Kontaktspannung Metall—Metall unterscheiden; sie betragen in den meisten Fällen einige Zehntel Volt.

Da die gemessene Kontaktspannung Halbleiter—Metall nicht von dem Metall abhängt, das dem Halbleiter als Unterlage dient, und die Ergebnisse nach beiden Methoden übereinstimmen, so folgt daraus die Gültigkeit der Spannungsreihe zwischen den oben genannten Halbleitern.

Merkwürdig ist allerdings die Gültigkeit der Spannungsreihe, gleichgültig ob der Halbleiter ein Ionen- oder Elektronenleiter ist, wie aus den Beobachtungen an Ag J gefolgert werden muß. Es versagt demnach auch hier wie lichtelektrisch der Nachweis eines Unterschiedes zwischen Elektronen- und Ionenleitern. Hierauf soll später noch eingegangen werden.

Herrn Prof. B. Gudden danke ich für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit.

Besonderen Dank sage ich Fräulein cand. phys. G. Faltz für ihre Hilfe bei den Messungen.

Der Firma Reiniger-Siemens-Veifa in Erlangen, die durch finanzielle Unterstützung des Instituts die Ausführung dieser Arbeit im wesentlichen ermöglicht hat, sei auch an dieser Stelle der Dank des Instituts ausgesprochen.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, November 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Übergangswahrscheinlichkeit im Ramaneffekt.

Von **L. S. Ornstein** und **J. Rekveld** in Utrecht.

(Eingegangen am 19. Januar 1931.)

Im Zusammenhang mit vorhergehenden Arbeiten wird eine Formel für das Intensitätsverhältnis zwischen Stokesschen und anti-Stokesschen Linien hergeleitet und daraus eine Folgerung gezogen, die in ihrer Ähnlichkeit mit anderen Fällen auf einen allgemeinen Satz bei Übergangswahrscheinlichkeiten hinweist.

Das Folgende enthält einige Bemerkungen zu zwei vorhergehenden Arbeiten*, woraus wir eine Folgerung ziehen, die mit gewissen anderen Fällen Ähnlichkeit hat. Die experimentell bestätigten Tatsachen scheinen dabei auf ein ganz allgemeines Gesetz hinzuweisen, welches wir in dieser Arbeit zu formulieren versuchen wollen.

Wir knüpfen an an eine Funktionalgleichung, welche in der zuerst genannten Arbeit** mit Hilfe des bekannten Gedankenganges abgeleitet worden ist, welcher von Einstein zur Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes angewandt wurde.

Unter den Voraussetzungen, daß die Energieverteilung dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz entspricht und daß das Wiensche Strahlungsgesetz gilt, ist dort gefunden worden:

$$\left.\begin{aligned} \nu^2 g_2 B_{21}(\nu) &= (\nu+\nu_i)^2 g_1 B_{12}(\nu+\nu_i) \\ \text{und}\qquad \nu^2 g_1 B_{12}(\nu) &= (\nu-\nu_i)^2 g_2 B_{21}(\nu-\nu_i), \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

welche beiden Gleichungen offenbar identisch sind. Wir haben diese Gleichung damals gelöst durch den Ansatz

$$g_1 B_{12}(\nu) = \frac{\beta_i}{\nu^2}.$$

Diese zwar auf der Hand liegende Lösung hat aber keinen physikalischen Sinn, weil sie zu einer Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung führt, die durch das Experiment als völlig widerlegt anzusehen ist. Eben in Beziehung zu den in der an zweiter Stelle genannten Arbeit*** veröffentlichten Resultaten möchten wir eine andere, physikalisch sinnvolle Lösung angeben.

* L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **57**, 539, 1929; **61**, 593, 1930.
** L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ebenda **57**, 539, 1929.
*** L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ebenda **61**, 593, 1930.

Es hat sich dabei nämlich herausgestellt, daß die auf gleiche Energie der anregenden Linie bezogene Energie der Stokesschen Ramanlinien mit der vierten Potenz der anregenden Frequenz geht. Die gelegentlich ausgesprochene Vermutung, daß möglicherweise diese Gesetzmäßigkeit, exakter formuliert, so lauten würde, daß die Energie proportional ist der vierten Potenz der Frequenz des gestreuten Lichtes, was in unserem Falle schwer zu entscheiden war, wird durch neue Untersuchungen, über die wir kurz berichten möchten, ziemlich nahegelegt.

Bevor wir zur Lösung der Funktionalgleichung (8) übergehen, wollen wir diese in etwas anderer Form bringen. Es sei die Energie E_S einer Stokesschen Linie, die beim Übergang vom Zustand m in den Zustand n auftritt, wobei ν_{mn} die Übergangsfrequenz ist, gegeben durch

$$N_m \Phi_{mn}(\nu)\, \varrho(\nu)\, d\nu, \tag{I}$$

wo $\Phi_{mn}(\nu)$ eine Übergangswahrscheinlichkeit von m zu n bedeutet. Der Ausdruck für die entsprechende Energie E_{AS} der anti-Stokesschen Linie wird dann von der Form

$$N_n \Phi_{nm}(\nu)\, \varrho(\nu)\, d\nu. \tag{II}$$

Wenn man nun auf die in der zitierten Arbeit* angegebene Weise vorgeht und dabei $\varrho(\nu)$ nicht in Anzahl Quanten ausdrückt, sondern in Erg, so wird Gleichung (8), wie sich leicht nachweisen läßt,

$$\nu^4 g_m \Phi_{mn}(\nu) = (\nu - \nu_{mn})^4 g_n \Phi_{nm}(\nu - \nu_{mn}). \tag{III}$$

Hinsichtlich des experimentellen Befundes setzen wir nun

$$E_S = D(\nu - \nu_{mn})^4 \quad \text{oder} \quad g_m \Phi_{mn}(\nu) = C(\nu - \nu_{mn})^4, \tag{IV}$$

wo D und C von der Frequenz unabhängige Größen sind. Tragen wir dies in (III) ein, so ergibt sich

$$\nu^4 C(\nu - \nu_{mn})^4 = (\nu - \nu_{mn})^4 g_n \Phi_{nm}(\nu - \nu_{mn})$$

also

$$g_n \Phi_{nm}(\nu - \nu_{mn}) = C\nu^4$$

oder auch

$$g_n \Phi_{nm}(\nu) = C(\nu + \nu_{mn})^4. \tag{V}$$

Aus (I) und (II) folgt nun mit Rücksicht auf (IV) und (V) für das Energieverhältnis die Formel

$$\frac{E_S}{E_{AS}} = \left(\frac{\nu - \nu_{mn}}{\nu + \nu_{mn}}\right)^4 e^{\frac{h\nu_{mn}}{kT}} \tag{VI}$$

oder wenn wir auf Intensitäten übergehen:

$$\frac{I_A}{I_{AS}} = e^{\frac{h\nu_{mn}}{kT}}.$$

* L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **57**, 539, 1929.

Diese Formel wird durch unsere Messungen vorzüglich bestätigt und bringt also nochmals den experimentellen Beweis für die Annahme (IV) und den hieraus folgenden Ausdruck (V). Wir möchten nebenbei bemerken, daß (VI) identisch ist mit der Formel, die Landsberg und Mandelstam* und auch Tamm** theoretisch hergeleitet haben. Auch stimmt sie überein mit der Angabe von Placzek***, wenn man von der Dispersion absieht. Es sei übrigens ausdrücklich bemerkt, daß die ganze Herleitung und der Ansatz das Nichtvorhandensein von Absorptionsstellen der betreffenden Substanz voraussetzen, in Übereinstimmung mit den Versuchsbedingungen. [Über die Richtigkeit der Annahme (IV) in der Nähe eines Absorptionsgebiets sei auf eine nächste Arbeit hingewiesen, wo dieser Fall experimentell untersucht worden ist.] Es besteht also, wie aus obenstehenden Überlegungen erhellt und auch experimentell und theoretisch bestätigt worden ist, die Gleichheit:

$$\frac{g_m \Phi_{mn}(\nu)}{(\nu - \nu_{mn})^4} = \frac{g_n \Phi_{nm}(\nu)}{(\nu + \nu_{mn})^4}. \qquad \text{(VII)}$$

Diese Formel zeigt, daß die Stärke (Amplitude) der durch die Strahlung induzierten fiktiven Resonatoren beim Übergang im Ramaneffekt vom Zustand m zu n über einen Zwischenzustand p die gleiche ist wie beim Übergang n zu m über dasselbe Zwischenniveau p.

Für die ausgestrahlten Intensitäten der Multiplettlinien gilt ein analoger Satz. Betrachtet man z. B. ein s—p-Dublett, so sind die Amplituden der Komponenten einander gleich, also auch die durch die betreffenden ν^4 dividierten Energien. Auch in den Bandenspektren findet man ein ähnliches Resultat, wie Elliott**** bei seinen Untersuchungen über die Oszillationsbanden des Bormonoxyds gezeigt hat. Er findet da nämlich, daß die Summe der Energien, dividiert durch ν^4, summiert über alle Oszillationsbanden, die vom selben Niveau ausgehen, dieselbe ist, wenn man die verschiedenen Anfangsniveaus betrachtet. Dasselbe zeigen auch Untersuchungen von Ornstein und Brinkman (die demnächst publiziert werden) über die Temperaturabhängigkeit der Oszillationsbanden des Cyans.

In all diesen Fällen erhält man also einen analogen Satz, der bei Multiplettenergien die bekannte Summenregel ist und welcher durch (VII) auch auf den Ramaneffekt erweitert ist.

---

* Gr. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **60**, 366, 1930.

** Ig. Tamm, ZS. f. Phys. **60**, 363, 1930.

*** G. Placzek, ZS. f. Phys. **58**, 585, 1929.

**** A. Elliott, The spectral determination of the relative abundance of isotopes, Dissertation Utrecht 1930.

Eine neue lichtstarke Röntgenröhre für Fluoreszenzerregung.

Von **E. Alexander** und **A. Faessler** in Freiburg i. Br.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1931.)

Es wird eine Sekundärstrahlröhre beschrieben mit wassergekühltem Sekundärstrahler und reproduzierbarer Lage von Glühdraht, Antikathode und Strahler. Sie liefert schon die doppelte Intensität der früheren Konstruktion. Ferner wird eine Röhre angegeben, bei der sich der Strahler außerhalb des Hochvakuums befindet.

Die im folgenden beschriebene Röntgenröhre wurde von uns ursprünglich für die Zwecke der quantitativen chemischen Analyse mit sekundären Röntgenstrahlen konstruiert. Sie hat sich auch bei verschiedenen rein physikalischen Untersuchungen gut bewährt*.

Bei der röntgenspektroskopischen Analyse mit Sekundärstrahlen, kurz Sekundärmethode** genannt, wird die Analysensubstanz nicht wie bei der Primärmethode auf der Antikathode angebracht und durch Kathodenstrahlen angeregt, sondern sie befindet sich auf einem besonderen „Sekundärstrahler" und wird durch primäre Röntgenstrahlen zur Emission ihres Spektrums gebracht.

R. Glocker und H. Schreiber*** verwendeten bei ihrer Untersuchung über chemische Analyse mit Sekundärerregung eine Haddingröhre und eine Anordnung, bei welcher die zu untersuchende Substanz außerhalb der Röhre angebracht war, während in diesem Institut eine von D. Coster und J. M. Druyvesteyn**** angegebene Sekundärröhre benutzt wurde. Da im Gegensatz zur erstgenannten Anordnung allein die letztere das Arbeiten mit einer reinen Fluoreszenzstrahlung ermöglicht, haben wir uns bei der Neukonstruktion eng an die Röhre von Coster und Druyvesteyn angeschlossen, die sich in unserem Institut gut bewährt hat.

Der Hauptvorteil der Sekundärmethode besteht in der geringen Erwärmung der Analysenprobe. Bei der Primärmethode verursacht das

---

* Diese und die weiter unten erwähnte Röhre wurden von dem technischen Assistenten des Instituts, Herrn Mechanikermeister J. Eder, ausgeführt.

** Zur Sekundärmethode vgl. z. B. G. v. Hevesy, J. Böhm u. A. Faessler, ZS. f. Phys. **63**, 74, 1930.

*** Ann. d. Phys. **85**, 1089, 1928; vgl. ferner H. Schreiber, ZS. f. Phys. **58**, 619, 1929.

**** ZS. f. Phys. **40**, 765, 1927.

Bombardement mit Kathodenstrahlen nicht selten erhebliche Veränderungen der Substanz, die sich durch selektive Zerstäubung und Verdampfung, durch chemische und elektrolytische Umwandlungen, durch Diffusionsvorgänge usw. erklären lassen. Diese Erscheinungen fallen bei der Erregung des zu untersuchenden Spektrums mit Hilfe von Röntgenstrahlen weg.

Ein weiterer Vorteil ist das Fehlen des häufig bei längeren Belichtungen störenden kontinuierlichen Untergrundes, der bei der Primärmethode durch das Bremsspektrum entsteht. Sehr schwache Linien lassen sich

Fig. 1 a.
Gesamtansicht der Röhre.
F Fenster zum Spektrographen.
P Pumpansatz.
B Beobachtungsfenster.

Fig. 1 b.
Glühkathode mit Sekundärstrahler.

nach der Primärmethode, besonders im Gebiet kürzerer Wellenlängen, oft nicht ohne weiteres durch lange Belichtungen erhalten, da sie durch den dunklen Untergrund verdeckt werden. Bei der Sekundärmethode steht selbst tagelangen Exponierungen nichts im Wege.

Es sei noch erwähnt, daß die Analysenprobe, die auf ein abschraubbares Plättchen leicht aufgestrichen wird, fast vollständig und unverändert wiedergewonnen werden kann, während sie auf der Antikathode meist zum großen Teil verlorengeht.

Ein Nachteil der Sekundärröhren gegenüber den Primärröhren ist ihre geringere Lichtstärke. Da jedoch Sekundärröhren die Ausnutzung un-

scharfer Brennflecke erlauben, sind sie viel stärker belastbar als Primärröhren, so daß sich dieser Nachteil durch größere Belastung der Röhre weitgehend ausgleichen läßt.

Der Gedanke der Coster-Druyvesteynschen Konstruktion besteht in der Anbringung des Sekundärstrahlers in unmittelbarer Nähe der Antikathode durch Verwendung des Richtzylinders der Glühkathode als Träger des Strahlers. Der geringe Abstand Antikathode—Sekundärstrahler ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Lichtstärke der Röhre. Steigert man z. B. diese Entfernung von 4 mm auf 10 mm, so nimmt die Intensität der Sekundärstrahlung um etwa 50% ab.

Wir haben die günstigen geometrischen Verhältnisse der Costerschen Anordnung beibehalten, waren jedoch bestrebt, die Röhre nach folgenden Richtungen zu verbessern: Intensivere Kühlung des Sekundärstrahlers, Steigerung der Lichtstärke durch gleichmäßigere Bestrahlung der Substanz, Vereinfachung der Manipulationen beim Zerlegen und Zusammensetzen, automatische Reproduzierbarkeit der Lage der einzelnen Teile, höhere Belastbarkeit.

Der Richtzylinder der Glühkathode pflegt durch den glühenden Wolframdraht beträchtlich erwärmt zu werden, so daß bei der früheren Konstruktion doch eine erhebliche Erwärmung der auf ihm angebrachten Substanz auftrat. Deshalb wurde von uns der Sekundärstrahler zur besseren Kühlung auf einem besonderen wassergekühlten Träger T (Fig. 2) befestigt. Bei dieser neuen Anordnung kann die Substanz weder durch Wärmeleitung noch durch Wärmestrahlung eine nennenswerte Erwärmung seitens des Glühdrahtes erleiden. In der Tat ließen sich verhältnismäßig leicht flüchtige oder zersetzliche Substanzen, wie z. B. Schwefel, Erdalkalisulfide u. ä., ohne Schwierigkeiten spektroskopieren. Dabei weisen die Stoffe nach der Belichtung keinerlei Veränderung auf. Nur wenn bei der Belichtung häufigere Gasentladungen auftreten, nimmt man einen leichten Beschlag auf der Substanz wahr (wahrscheinlich zerstäubtes Wolfram vom Glühdraht). Der Glühdraht (G) ist ein geradlinig aufgespannter Wolframdraht, der fast auf seiner ganzen Länge zur wirksamen Elektronenemission beiträgt. Durch besondere Form des Richtzylinders (R) ist die Inhomogenität des Feldes so gestaltet, daß der Brennfleck sich nicht wie gewöhnlich gegenüber dem Glühdraht, sondern gegenüber dem Strahler befindet. Der Brennfleck besitzt die Form eines schmalen Rechtecks. Durch die so erzielte geometrisch ähnliche Form und Lage von Brennfleck und Strahler bei gleichzeitig kleinstmöglichem Abstand (3 mm) wird eine intensive und weitgehend homogene Belichtung des Strahlers erreicht. Erst durch diese

optimale Ausnutzung des Brennflecks gelangt der Vorteil der höheren Belastbarkeit der Sekundärröhre infolge der Unschärfe des Brennflecks zur vollen Wirksamkeit.

Für unsere Zwecke war weiterhin möglichst einfache und schnelle Bedienung der Röhre wesentlich, da die Untersuchungen ein häufiges Öffnen der Röhre zur Anbringung der Substanz erfordern. Um hierbei

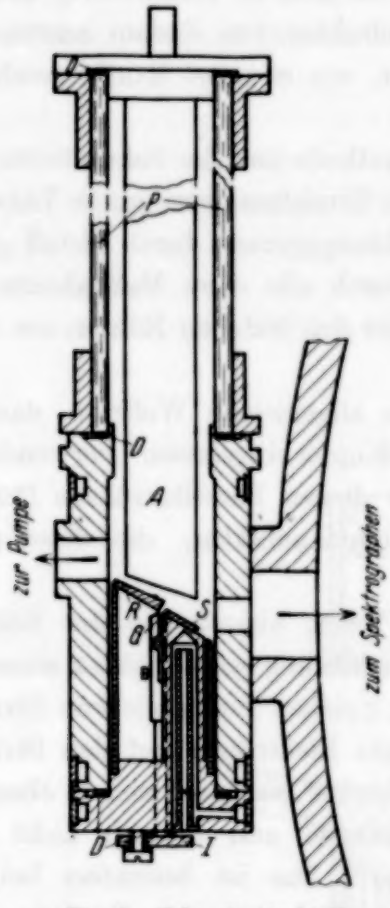


Fig. 2. Sekundärstrahlröhre mit Strahler im Hochvakuum.

A Antikathode. *D* Dichtungsgummi.
G Glühdraht. *I* Isolierte Durchführung der Glühdrahtspannung.
R Richtzylinder. *P* Porzellanrohr.
S Strahler.

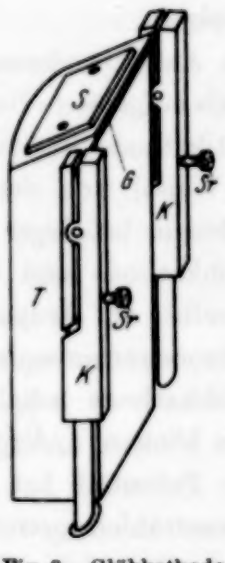


Fig. 3. Glühkathode nach Entfernung des Richtzylinders.

S Strahler.
G Glühdraht.
K Klemmen für Glühdraht.
Sr Schrauben für Klemmen.
T Träger des Strahlers.

irgendwelche Justierungen zu vermeiden, haben wir die Konstruktion so ausgeführt, daß sich die richtige Lage von Sekundärstrahler, Antikathode und Glühdraht beim Zusammensetzen der Röhre von selbst wieder einstellt, ein Gesichtspunkt, der bei vielen früheren Konstruktionen nicht immer ausreichend berücksichtigt worden ist. Wir haben alle Kittstellen und Einschmelzungen vermieden, und auch an Stelle fettgedichteter Schliffe

sämtliche Dichtungen mit Gummi ausgeführt. Die Reproduzierbarkeit wurde einerseits durch axiale zylindrische Führungen, andererseits dadurch erreicht, daß der Gummi stets bis zur Berührung zweier ebener Metallflächen zusammengedrückt wurde. Der Glühdraht ist geradlinig zwischen zwei mit Einkerbungen versehenen Klemmen ausgespannt, so daß auch hier die Reproduzierbarkeit der Lage gesichert ist. Die Ausführung der Klemmen geht aus der Fig. 3 hervor. Sie sind so konstruiert, daß die Schrauben zum Festklemmen des Glühdrahtes von diesem ausreichend entfernt sind, so daß das Gewinde nicht, wie es sonst häufig geschieht, durch die Erhitzung zerstört wird.

Alle Dichtungsstellen sowie die Antikathode und der Sekundärstrahler sind gründlich mit Wasser gekühlt. Für die Erreichung eines guten Vakuums ist weiter von Bedeutung, daß aller Dichtungsgummi durch Metall gegen verirrte Elektronen abgeschirmt ist. Durch alle diese Maßnahmen ließ sich die Belastbarkeit der Röhre gegenüber den früheren Röhren um etwa 50% steigern.

Als Antikathodenmaterial diente im allgemeinen Wolfram, das wir sowohl als aufgelötete Ronden wie auch in Kupfer eingelassen* verwendeten. Die Antikathode ist isoliert, als Isolator dienen Porzellanröhren (30 mm lichter Weite) von der Berliner Porzellanmanufaktur, die diese plangeschliffen in beliebiger Länge liefert.

Glühkathode und Sekundärstrahler liegen ebenso wie der Röhrenkörper selbst auf Erdpotential. Diese Anordnung gewährleistet einerseits reine Fluoreszenzerregung, da wegen des gleichen Potentials von Strahler und Glühkathode lediglich unbeschleunigte Elektronen auf den Strahler gelangen können, andererseits wird das Fenster geschont, weil es ebenfalls dasselbe Potential hat wie die Glühkathode und deshalb nicht von Kathodenstrahlen getroffen werden kann. Das ist besonders bei der Spektroskopie weicher Röntgenstrahlen von Bedeutung, da die Cellophanfenster, die wir hierbei verwendeten, sonst erfahrungsgemäß auch von schwachen Kathodenstrahlen schnell zerstört werden.

Die isolierte Durchführung der Glühdrahtspannung geschieht allein mit Hilfe einer Gummidichtung, derart, daß der ganze betreffende Teil J (Fig. 2) durch den Gummi gegen den übrigen Körper isoliert ist.

Auf den gleichen Prinzipien beruht eine zweite, von uns konstruierte Röhre, die eine Kombination der Costerschen und der Glockerschen

* Der Firma C. H. F. Müller in Hamburg danken wir auch an dieser Stelle für die kostenlose Überlassung eines Anodenkopfstückes, in das nach ihrem Verfahren eine Wolframplatte eingelassen war.

Anordnung darstellt (Fig. 4). Bei ihr liegt der Sekundärstrahler außerhalb des Hochvakuums, jedoch brachten wir ihn innerhalb des Röhrenkörpers an, um auch bei dieser ungünstigeren Anordnung einen möglichst kleinen Abstand (15 mm) zwischen Strahler und Antikathode zu erreichen. Auch hier liegt die Hochspannung an der Antikathode, so daß die bei der

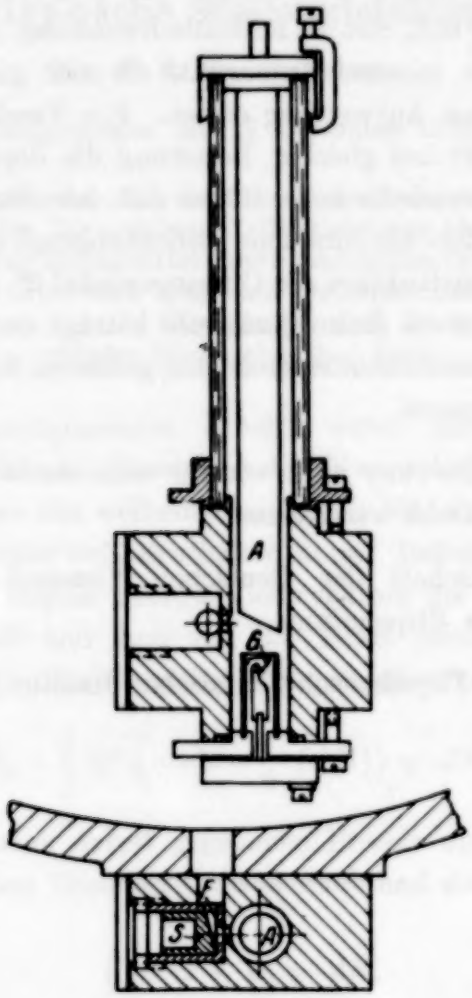


Fig. 4.
Sekundärröhre mit Strahler außerhalb des Hochvakuums.
A Antikathode. *G* Glühdraht. *S* Strahler. *F* Fenster.

Glockerschen Anordnung auftretende gemischte Anregung (durch Elektronen und primäre Röntgenstrahlung) vermieden wird.

Diese Röhre dient besonders zur Untersuchung von Substanzen, die so stark flüchtig sind, daß sie nicht ins Hochvakuum gebracht werden können. Das Fehlen von Fremdsubstanzen im Innern dieser Röhre erlaubt eine größere Belastung, die jedoch nicht ausreicht, um den durch die un-

günstigere Anordnung bedingten erheblichen Verlust an Lichtstärke zu kompensieren.

Als Anhaltspunkt für die Intensität der Sekundärröhren mögen folgende Angaben dienen:

Unter Verwendung eines Kupferblechs als Sekundärstrahler und einer Antikathode aus Wolfram erhält man bei 40 kV Spannung und einer Stromstärke von 30 mA, mit 1^0 Kristallschwenkung, die Cu $K\alpha$-Linien in einer halben Minute in einer Intensität, die sich gut zur visuellen und mikrophotometrischen Auswertung eignet. Ein Vergleich mit der Costerröhre ergab, daß dort bei gleicher Belastung die doppelte Belichtungszeit erforderlich ist, während die neue Röhre mit dem Strahler außerhalb des Hochvakuums die vier- bis fünffache Belichtungszeit erfordert. Außerdem ist bei der neuen Konstruktion der Öffnungswinkel 3^0, wenn der Spalt 6 cm vom Strahler entfernt ist (beim Costerrohr beträgt der Öffnungswinkel 1^0), so daß sich der Intensitätsunterschied bei größeren Schwenkwinkeln noch stärker bemerkbar macht.

Herrn Prof. v. Hevesy sind wir für sein stetes Interesse an dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Gewährung eines Stipendiums.

Freiburg i. Br., Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Gleichungen der Elektronentheorie und die Diracsche Wellengleichung.

Von **N. R. Sen** in Calcutta.

(Eingegangen am 18. Dezember 1930.)

Der Impulssatz, angewendet auf einen endlichen abgeschlossenen Raum der Mechanik, wird aus der Diracschen Wellengleichung abgeleitet, wodurch das wellenmechanische Oberflächenmittel einer dynamischen Größe eine physikalische Deutung erhält. Es wird eine passende wellenmechanische Lagrangesche Funktion gefunden, aus der die Bewegungs- und Energiegleichungen auf die übliche Weise ableitbar sind.

1. In einer vorangehenden Arbeit† wurde gezeigt, daß man die Gleichungen der Elektronentheorie aus der Diracschen Wellengleichung als Beziehungen zwischen den wellenmechanischen Mitteln gewisser zueinander gehörender dynamischer Größen erhalten kann. Insbesondere gibt die zeitliche Änderung des Impuls-Energie-Vierervektors die Viererkraft, die sich aus der Lorentzkraft und dem von der Kraft geleisteten Arbeitsbetrag zusammensetzt. Für die drei ersten Komponenten können wir schreiben:

$$\frac{d}{dt}\int \bar{\psi}^* \dot{P}_k \psi \, dV = \dot{P}_k = \int \bar{\psi}^* \left(-e\mathfrak{E} - \frac{e}{c}\,[\dot{x}\,H]\right)_k \psi \cdot dV \quad (k = 1, 2, 3). \qquad (1)$$

In dem in der zitierten Arbeit gegebenen Beweis wird das linke Integral nach dem Gaußschen Theorem transformiert und ein Oberflächenintegral der Form

$$\int \bar{\psi}^* \,(\dot{x}\,\nu)\, P_k \psi \cdot dS,$$

erstreckt über die begrenzende, das Elektron einschließende Oberfläche [hier ist $(\dot{x}\,\nu)$ das skalare Produkt von $\dot{x} = c\,(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ und dem Einheitsvektor ν längs der Normalen], dadurch zum Verschwinden gebracht, daß die begrenzende Oberfläche ins Unendliche verschoben wird (wo die ψ-Funktionen im Falle diskreter Eigenwerte alle verschwinden). Es scheint, als ob auch diesem Integral eine Deutung gegeben werden kann. Betrachten wir eine endliche das Elektron umschließende Begrenzung, wobei $(\dot{x}\,\nu)$

† N. R. Sen, ZS. f. Phys. **66**, 122, 1930.

die Geschwindigkeit längs der Normalen und P_k die k-te wellenmechanische Komponente des Impulses ist, so gibt dies Integral den mittleren Fluß dieser Impulskomponente im umschlossenen Raume, wobei das Mittel über die begrenzende Oberfläche berechnet ist. Gleichung (1), der man dieses Oberflächenintegral zur rechten Seite hinzugefügt hat, stellt also den vollständigen Impulssatz, wie die Mechanik ihn kennt, dar. Der Impulssatz in dieser vollständigen Form ist auf jedes abgeschlossene endliche Volumen anwendbar, unabhängig davon, ob die Eigenwerte diskret oder kontinuierlich sind. Wellenmechanische Mittelungen sind bisher fast ausschließlich über Volumina ausgeführt worden; aber hier wird gezeigt, daß auch die Mittelung über Oberflächen einen physikalischen Sinn hat. Die vierte (1) entsprechende Gleichung, die die Arbeits- und Energiegleichung der Elektronentheorie darstellt, wird gleichermaßen ein Oberflächenintegral enthalten, das einen mittleren Energiefluß in den umschlossenen Raum bedeutet. Wir bemerken hierzu, daß in den analogen Transformationen der Elektronentheorie die Oberflächenintegrale den Maxwellschen Druck bzw. den Poyntingschen Vektor enthalten.

2. Wir wollen jetzt versuchen, die Wirkungsfunktion für das Lorentzsche Elektron hinzuschreiben. In der Elektronentheorie wird das kinetische Potential L

$$L = -m_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2}, \quad v = \beta c$$

geschrieben, wo m_0 die Ruhemasse und v die Geschwindigkeit des Elektrons bedeuten. Haben jedoch die Bewegungsgleichungen die Form

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0, \tag{2}$$

die sich aus

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L\,dt = 0$$

ableiten lassen, so ist die Lagrangesche Funktion

$$L = -m_0 c^2 \sqrt{1-\beta^2} - \frac{e}{c}(\dot{x}\mathfrak{A}) + e\mathfrak{A}_0. \tag{3}$$

Diese Funktion befriedigt auch die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k} = G_k = \frac{m_0 \dot{x}_k}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_k, \\ \left(\dot{x}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - L = H = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} - e\mathfrak{A}_0. \end{aligned}\right\} \tag{2'}$$

Wir erinnern uns daran, daß man die Diracsche Gleichung

$$(P_0 + \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + m_0 c \alpha_4)\ \psi = 0$$

mit

$$P_0 + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_0 = p_0 \left(= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{c\,\partial t}\right),$$

$$P_k - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_k = p_k \left(= \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k}\right) \quad (k = 1, 2, 3)$$

auch als Analogon der folgenden Korpuskulargleichung†

$$-mc + g_x\frac{v_x}{c} + g_y\frac{v_y}{c} + g_z\frac{v_z}{c} + m_0 c\sqrt{1-\beta^2} = 0$$

betrachten kann, wenn man $\frac{v_x}{c}, \frac{v_y}{c}, \frac{v_z}{c}, \sqrt{1-\beta^2}$ durch $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ ersetzt und $-mc, g_x, g_y, g_z$ durch P_0, P_1, P_2, P_3 und die linke Seite als Operator auffaßt. So ergibt sich, daß das Analogon für $-m_0c^2\sqrt{1-\beta^2}$ in der Wellenmechanik $-m_0c^2\alpha_4$ ist, so daß die wellenmechanische Umschreibung dieses Gliedes in L

$$\begin{aligned} -m_0c^2\int \bar{\psi}^*\alpha_4\,\psi\,dV &= c\int \bar{\psi}^*\,(P_0 + \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3)\,\psi\cdot dV, \\ &= \int \bar{\psi}^*\,(cP_0 + \dot{x}_1 P_1 + \dot{x}_2 P_2 + \dot{x}_3 P_3)\,\psi\,dV \end{aligned}$$

lauten wird, wenn man sich daran erinnert, daß $\dot{x}_1 = c\alpha_1$ usw. Aus (3) geht hervor, daß der wellenmechanische Ausdruck für L in der Form

$$L = cp_0 + \dot{x}_1 p_1 + \dot{x}_2 p_2 + \dot{x}_3 p_3 = c\left(P_0 + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_0\right) + \sum_{k=1}^{3}\dot{x}_k\left(P_k - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_k\right) \qquad (3')$$

geschrieben werden sollte und sein wellenmechanisches Mittel

$$\overline{L} = \int \bar{\psi}^* L\,\psi\cdot dV.$$

Nun ist

$$\left.\begin{aligned} \overline{\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k}} &= \int \bar{\psi}^* p_k\,\psi\cdot dV = \bar{p}_k \quad (k = 1, 2, 3) \\ \text{und} \qquad \overline{\left(\dot{x}_k\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_k}\right) - L} &= \int \bar{\psi}^*\,(-cp_0)\,\psi\,dV = \overline{H}; \end{aligned}\right\} \qquad (2'')$$

das sind dieselben Gleichungen wie (2'), wenn man beachtet, daß P_k der Teilchenimpuls ist und p_k der Gesamtimpuls, korpuskularer plus elektromagnetischer; das gleiche gilt auch für P_0 und p_0. Wir können auch zeigen, daß die Lagrangesche Funktion L in (3') die richtige ist, die die

† Vgl. J. Frenkel, Einführung in die Wellenmechanik, S. 113.

Lagrangeschen Gleichungen (2) erfüllt, deren wellenmechanische Umschreibung

$$\frac{\dot{\overline{\partial L}}}{\partial \dot{x}_k} = \frac{\overline{\partial L}}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3) \tag{4}$$

lautet, wobei der Punkt Differentiation nach der Zeit bedeutet. Zunächst ist

$$\frac{\dot{\overline{\partial L}}}{\partial \dot{x}_1} = \dot{\bar{p}}_1. \tag{4'}$$

Ferner sehen wir, daß L explizit von den Koordinaten durch $\mathfrak{A}_0$, $\mathfrak{A}_k$ abhängt, die ihrerseits von der Zeit und den Koordinaten abhängig sind. Daher ist

$$\frac{\overline{\partial L}}{\partial x_1} = \int \psi^* \left[e \frac{\partial \mathfrak{A}_0}{\partial x_1} - \frac{e}{c} \left(\dot{x}_1 \frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x_1} + \dot{x}_2 \frac{\partial \mathfrak{A}_2}{\partial x_1} + \dot{x}_3 \frac{\partial \mathfrak{A}_3}{\partial x_1} \right) \right] \psi \, dV. \tag{4''}$$

Da nun

$$\text{rot } \mathfrak{A} = H,$$

können wir schreiben:

$$\sum_{k=1}^{3} \dot{x}_k \frac{\partial \mathfrak{A}_k}{\partial x_1} = \left(\dot{x}_1 \frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x_1} + \dot{x}_2 \frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x_2} + \dot{x}_3 \frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x_3} \right) + (\dot{x}_2 H_z - \dot{x}_3 H_y),$$

so daß

$$\int \bar{\psi}^* \left(\sum_{k=1}^{3} \dot{x}_k \frac{\partial \mathfrak{A}_k}{\partial x_1} \right) \psi \, dV = \frac{1}{c} \int \left(\frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x_1} j_1 + \frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x_2} j_2 + \frac{\partial \mathfrak{A}_1}{\partial x_3} j_3 \right) dV$$
$$+ \frac{e}{c} \int \bar{\psi}^* (\dot{x}_2 H_z - \dot{x}_3 H_y) \psi \, dV,$$

wo wir

$$j_k = e c \, \bar{\psi}^* \alpha_k \psi \quad (k = 1, 2, 3)$$

gesetzt haben.

Das erste Integral auf der rechten Seite läßt sich nach dem Gaußschen Satz in ein Oberflächen- und ein Volumenintegral umformen. Unter geeigneten Bedingungen wird das Oberflächenintegral verschwinden und vermittelst der Kontinuitätsgleichung reduziert sich das Volumenintegral auf

$$-\frac{1}{c} \int \mathfrak{A}_1 \frac{\partial \varrho}{\partial t} \, dV,$$
$$= -\frac{e}{c} \int \mathfrak{A}_1 \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\psi}^* \psi) \cdot dV,$$
$$= -\frac{\dot{e}}{c} \overline{\mathfrak{A}_1} + \frac{e}{c} \int \psi^* \dot{\mathfrak{A}}_1 \psi \, dV.$$

Nehmen wir nun (4′) und (4″) zusammen, so reduzieren sich die Lagrangeschen Gleichungen (4) auf

$$\dot{\overline{P}}_k = \int \bar{\psi}^* \Big(- e\mathfrak{E} - \frac{e}{c} [\dot{x} H] \Big)_k \psi \, dV \quad (k = 1, 2, 3).$$

Dies sind die schon auf anderem Wege abgeleiteten Bewegungsgleichungen. Der Ausdruck (3′) für das kinetische Potential findet so seine Rechtfertigung.

3. Schreiben wir nun Gleichung (1) in der Form

$$\dot{\overline{P}}_1 = \int \bar{\psi}^* \Big(- e\mathfrak{E} - \frac{e}{c} [\dot{x} H] \Big)_1 \psi \, dV = \overline{\Big(- e\mathfrak{E} - \frac{e}{c} [v H] \Big)_1},$$

so bemerken wir zuerst, daß die Geschwindigkeit $\dot{x}$ im Integranden eine Punkt- (Koordinaten-) Geschwindigkeit ist, während das es ersetzende v in der Lorentzkraft die korpuskulare Ladungsgeschwindigkeit bedeutet. Diese Beziehung läßt sich besser verstehen, wenn wir die magnetische Kraft konstant halten und in die z-Richtung legen. Dann lautet das Integral, soweit es sich um das magnetische Glied handelt,

$$- \frac{e}{c} H_y \int \bar{\psi}^* \dot{x}_3 \psi \cdot dV,$$

und beim Vergleich mit der Lorentzkraft ergibt sich für die Geschwindigkeit der elektrischen Ladung

$$v_z = \int \bar{\psi}^* \dot{x}_3 \psi \, dV. \tag{5}$$

Die Elektronengeschwindigkeit erscheint so als das wellenmechanische Mittel der Punktgeschwindigkeit in dem Raume, den die Elektronenwolke einnimmt. Daß die Geschwindigkeit v in der Lorentzkraft wirklich eine Ladungsgeschwindigkeit ist, läßt sich auch aus dem Ausdruck für die Stromdichte $j_z = ec\bar{\psi}^* \alpha_3 \psi$ nachweisen. Das obige magnetische Glied läßt sich auch

$$- H_y \cdot \frac{1}{c} \int j_z \, dV$$

schreiben, eine Größe derselben Art wie das in der Lorentzkraft auftretende $- H_y \cdot \frac{e v_z}{c}$, da j_z die Elektronenimpulsdichte ist.

Die beiden Geschwindigkeitsoperatoren $\dot{x}$ und $\frac{1}{m_0} P$ in der Diracschen Theorie müssen nach V. Fock† mit der Wellen- und Teilchengeschwindigkeit identifiziert werden. Die erste Aussage wird durch die einfache

† V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

Beziehung $\dot{x}_1^2 = \dot{x}_2^2 = \dot{x}_3^2 = c^2$ nahegelegt, so daß das Quadrat der Geschwindigkeitskomponenten in jeder Richtung c^2 ist. Wir bemerken hier, daß für jede elektromagnetische oder mechanische Größe eine entsprechende wellenmechanische Größe existiert, deren Raum- oder Oberflächenmittel die betreffende elektromagnetische oder mechanische Größe darstellt. Die in der wellenmechanischen Größe auftretende Geschwindigkeit ist immer $\dot{x}$, wie die oben bewiesenen Ergebnisse zeigen, und erst wenn die wellenmechanischen Mittelwerte dieser Größen gebildet werden, tritt die Teilchengeschwindigkeit auf, entsprechend dem in Gleichung (5) gezeigten einfachen Mechanismus.

Jedoch können in Operatorgleichungen beide Arten von Geschwindigkeiten auftreten. Der Operator in der Diracschen Gleichung, den man durch P_k und $\dot{x}_k$ unter Verwendung der Beziehungen $\dot{x}_1 = c\alpha_1$ usw. ausdrücken kann, ist dafür ein Beispiel. Ein anderer interessanter Fall ist der wellenmechanische Operator, der der Beziehung der vierdimensionalen Teilchenmechanik entspricht, daß die Vierergeschwindigkeit immer senkrecht auf der Viererbeschleunigung steht. Die vierdimensionalen Geschwindigkeiten sind

$$\frac{1}{m_0} P_k = \frac{\dot{x}_k}{\sqrt{1-\beta^2}} \quad (k = 1, 2, 3) \quad \text{und} \quad \frac{1}{m_0} G \left(= \frac{dt}{d\tau}\right) = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}},$$

und die entsprechenden wellenmechanischen Koordinatengeschwindigkeiten sind $\dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3, 1$. Die der obigen Aussage entsprechende Gleichung der Teilchenmechanik lautet

$$\sum_{k=1}^{3} P_k \dot{P}_k - c^2 G\dot{G} = 0.$$

Es gibt aber keine wellenmechanische Operatorgleichung wie

$$\sum_{k=1}^{3} (P_k \dot{P}_k + \dot{P}_k P_k) - c^2 (G\dot{G} + \dot{G}G) = 0.$$

Die richtige Gleichung lautet

$$\sum_{k=1}^{3} (\dot{P}_k \dot{x}_k + \dot{x}_k \dot{P}_k) - 2c^2 \dot{G} = 0,$$

wobei sich das zweite Glied aus $c^2 (\dot{G} \cdot 1 + 1 \cdot \dot{G})$ ergibt. Der Beweis dieser beiden folgt in der üblichen Weise aus der allgemeinen Operatorgleichung

$$\frac{dF}{dt} = \frac{\partial F}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h} (HF - FH)$$

mit

$$H = -e\mathfrak{A}_0 + c (\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + m_0 c \alpha_4).$$

Wir haben in der Tat*

$$\dot{P}_k = -e(\mathfrak{E} + [\alpha H])_k, \quad \dot{G} = -\frac{\dot{P}_0}{c} = -\frac{e}{c}(\alpha\mathfrak{E}),$$

wenn wir zur Abkürzung $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ wie einen Vektor behandeln. Eine leichte Rechnung liefert nun die Ergebnisse. Man muß daher beim Hinschreiben einer analogen Operatorgleichung nach der entsprechenden Gleichung der Teilchenmechanik vorsichtig sein.

Calcutta, University College of Science.

* V. Fock, l. c.

Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie.

Von **Arthur Edward Ruark** in Pittsburgh, Ver. St. Amerika.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 10. Januar 1931.)

Unbestimmtheitsrelationen der Form $\Delta q \gtrsim h/m_0 c$; $\Delta t \gtrsim h/m_0 c^2$ wurden vom Verfasser in einem früheren Artikel veröffentlicht. Nun werden ihre physikalischen Grundlagen eingehend diskutiert und ihr Zusammenhang mit den Bohr-Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelationen wird kurz erörtert. Auch werden die Meßgenauigkeitsgrenzen der Impulsvariablen besprochen.

§ 1. Unter obigem Titel hat Herr Wataghin* in dieser Zeitschrift gezeigt, daß die Ungenauigkeiten der Orts- und Zeitmessungen für ein Teilchen der Masse m_0 durch die Beziehungen

$$\Delta q \gtrsim h/m_0 c, \qquad \Delta t \gtrsim h/m_0 c^2 \tag{1}$$

begrenzt werden. Darin glaubt er, eine neue Art von Unbestimmtheitsrelationen entdeckt zu haben. Sicher ist seine Betrachtungsmethode eine neue und interessante; doch habe ich, von etwas anderen Gesichtspunkten geleitet, diese Relationen schon vor zwei Jahren veröffentlicht** ***. Das wesentliche aus meinem Artikel sei nun kurz zusammengefaßt:

A. Man versucht, eine Koordinate eines ruhenden (bzw. beinahe ruhenden) Elektrons dadurch zu messen, daß ein Photon der Wellenlänge λ_0 vom Elektron gestreut wird. Das gestreute Photon werde in einem Heisenbergschen „Gammastrahlen-Mikroskop" gefangen. Wenn man versucht, die Genauigkeit durch Verkleinerung der Wellenlänge des einfallenden Lichtes erheblich zu steigern, so wird dieser Steigerung durch die Comptonsche Wellenlängenveränderung eine Grenze gesetzt. Der Größenordnung nach ist dieser Wellenlängenzuwachs $h/m_0 c$ für das Elektron. Der kleinste Koordinatenunterschied, welcher in einem solchen Experiment wahrgenommen werden kann, ist offenbar von der Größenordnung $h/(m_0 c \sin \varepsilon)$, worin 2ε der wirksame Öffnungswinkel des Mikroskops ist. Diese Länge ist, mit dem Radius eines Lorentzelektrons verglichen, groß, wenn letzterer aus der Voraussetzung berechnet wird, daß die ganze Masse elektromagnetischen Ursprungs ist.

---

* G. Wataghin, ZS. f. Phys. **65**, 285, 1930.

** A. E. Ruark, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 322, 1928.

*** A. E. Ruark u. H. C. Urey, Atoms, Molecules and Quanta, New York, McGraw-Hill, 1930, S. 620.

Vielleicht scheint es beim ersten Anblick unbefriedigend, diese Sachen mittels der gewöhnlichen Partikelvorstellung und ohne Gebrauch der Wellenmechanik zu behandeln. Doch würde es unsinnig sein, eine statistische Theorie auf einen individuellen dynamischen Vorgang anzuwenden. Wesentlich war mir nur der Gedanke, daß Impuls und Energie im individuellen Comptonstoß genau erhalten bleiben. Zugunsten dieser Auffassung sprechen die Compton-Simonschen Experimente, aber wegen ihrer beschränkten prozentuellen Genauigkeit können sie selbstverständlich die Frage nicht entscheidend beantworten. In seiner Behandlung der Ungenauigkeitsrelationen hat Heisenberg eine ähnliche Betrachtungsweise benutzt*, wie man am deutlichsten aus folgenden Bemerkungen ersieht**:

„Daß die Quantentheorie im Gegensatz zur klassischen eine wesentliche statistische Theorie sei in dem Sinne, daß aus exakt gegebenen Daten nur statistische Schlüsse gezogen werden könnten, haben wir nicht angenommen. Gegen solche Annahmen sprechen ja z. B. auch die bekannten Experimente von Geiger und Bothe. Vielmehr gelten in allen Fällen, in denen in der klassischen Theorie Relationen bestehen zwischen Größen, die wirklich alle exakt meßbar sind, die entsprechenden exakten Relationen auch in der Quantentheorie (Impuls- und Energiesatz)."

B. Mit Rücksicht auf die relativistische Massenveränderung wurde ferner gezeigt, daß man auf dieselbe Art von Einschränkungen stößt, wenn man mit Hilfe eines schnell bewegten Teilchens die Lagekoordinaten eines anderen Teilchens zu ermitteln versucht. Es sei p der Impuls des Meßteilchens nach dem Zusammenstoß. Sodann ist h/p seine de Broglie-sche Wellenlänge, und man kann sagen, daß die Beugung dieser Wellen wieder die Ursache einer beschränkten Meßgenauigkeit ist.

C. Bemerkt sei auch, daß Flint und Richardson*** zu den Ungleichungen (1) gelangt sind. Ihre Betrachtung stützt sich auf die Voraussetzung einer Art Quantenperiodizität oder gleichförmig geschichtete Struktur im vierdimensionalen Raume.

§ 2. Seitdem obige Resultate erhalten wurden, hat Verfasser wesentliche Verbesserungen der Beweismethoden und auch neue Beziehungen entdeckt. In einer demnächst erscheinenden Arbeit soll darüber *in extenso* berichtet werden, doch seien hier einige Andeutungen ihres Inhalts gegeben.

---

* W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie, Leipzig, Hirzel, 1930, S. 15ff.

** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **43**, 172, 1927.

*** H. T. Flint u. O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 637, 1928; auch H. T. Flint, Proc. Phys. Soc. London (A) **42**, 239, 593, 1930.

Auf den ersten Blick scheinen die Überlegungen in § 1 (A) nicht mehr zutreffend, wenn man sehr kleine Streuungswinkel Θ benutzt, weil die Wellenlängenveränderung proportional $(1 - \cos\Theta)$ geht, und daher ist die Unsicherheit einer normal zur Mikroskopachse gemessenen Koordinate x' von der Ordnung

$$\Delta x' = \frac{h(1-\cos\Theta)}{m_0 c \sin\varepsilon}. \tag{2}$$

Doch kennen wir den Wert von Θ nur mit der Ungenauigkeit $\pm\varepsilon$, und man sieht leicht, daß die Unsicherheit der Koordinate x' wirklich nicht verschwinden kann. Nun aber war der eigentliche Zweck dieses Experiments, die Koordinate x, welche parallel zum einfallenden Quantum gezogen ist, zu ermitteln. Aus der Figur 1 sieht man, daß Δx von der Ordnung $\Delta x'/\sin\Theta$ ist; d. h.

$$\Delta x = \frac{h(1-\cos\Theta)}{m_0 c \sin\varepsilon \sin\Theta}. \tag{3}$$

Wenn man $\Theta \cong \varepsilon$ einsetzt, dann bleibt Δx endlich und von der Ordnungsgröße $h/m_0 c$, auch wenn ε *beliebig klein* wird.

In meiner früheren Arbeit wurde gesagt, daß aus den Relationen (1) ähnliche Einschränkungen unserer experimentellen Kenntnisse der dynamischen Impulsvariablen folgen. Der Gesichtspunkt war, daß solche Variablen grundsätzlich als Funktionen von Längen und von Zeiten definiert sein müssen. Nun zeigt sich diese Anschauung zu eng für unsere Zwecke, da man auf viele andere Weisen eine Impulsvariable bestimmen kann, vielleicht mit Hilfe des Dopplereffektes. Wenn man zum Beispiel wünscht, die kinetische Energie eines Teilchens (der Masse Eins *per definitionem*) durch Längen- und Zeitmessungen so genau wie möglich zu bestimmen, so kann man sehr harte Gammastrahlen oder sehr schnelle Teilchen als Meßinstrumente benutzen. Ganz anders, wenn man die Geschwindigkeitsmessungen (oder besser gesagt, die Impulsmessungen) mit dem Dopplereffekt durchführt. Dann muß man sehr lange Wellenlängen wählen, um die Impulsveränderung durch den Comptonprozeß beliebig zu verkleinern. (Doch müßte man beliebig große Wellenlängen gebrauchen, um diesen Fehler beliebig klein zu machen.)

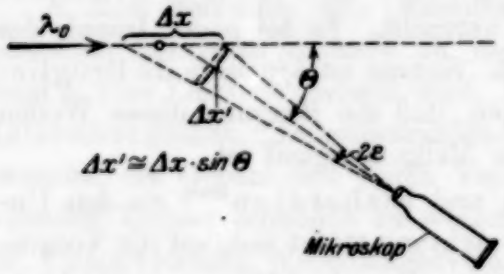


Fig. 1.

Falls die Messung durch die Streuung eines Teilchens vor sich geht, bekommt man die Ungleichungen (1) nur, wenn die relativistische Massenveränderung mitberücksichtigt wird*. Andererseits besagt die Newtonsche Mechanik, daß es möglich ist, die de Broglie'sche Wellenlänge des gestreuten Teilchens beliebig klein zu machen, einfach dadurch, daß man die ursprüngliche Geschwindigkeit dieses Teilchens genügend groß wählt.

Es ist dem Verfasser gelungen, eine Art Beziehung zwischen den Ungleichungen (1), den Grundpostulaten der Relativitätstheorie und den Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelationen festzustellen. Man betrachte z. B. die langsame eindimensionale Bewegung eines Teilchens. Wir haben $\Delta p = m_0 \Delta v$ und $\Delta p \, \Delta q \geqq h/4\pi$. Wenn die Existenz einer Grenzgeschwindigkeit c zugegeben ist, muß man sicher Δv klein gegen c annehmen. So ist $\Delta q \geqq h/4\pi m_0 c$. Es ist leicht, diese Betrachtungen auf schnelle Bewegungen zu erweitern.

Ebenso wie die Relationen $\Delta p_k \, \Delta q_k \geqq h/4\pi$ in Verbindung mit den Quantenbedingungen $p_k q_k - q_k p_k = 1 \, h/2\pi$ stehen, so scheint es beim ersten Anblick nicht unmöglich, daß die Ungleichungen (1) mit einer Unvertauschbarkeit der Koordinaten selbst verknüpft sind. Doch glaubt Verfasser, daß diese Idee nicht stichhaltig ist. Solche Änderungen der üblichen Vertauschungsregeln müßten *sehr klein* sein, um nicht mit vielen experimentell wohlbegründeten Resultaten der quantenmechanischen Rechnung in Widerspruch zu kommen.

§ 3. Nun ist aus obigem klar, daß *man von einer eingeschränkten Genauigkeit der Messung einer physikalischen Größe nicht sprechen kann, ohne die Meßmethoden ausdrücklich und durchgehend zu beschreiben.* Ist z. B. ein Impuls oder eine Energie durch Orts- und Zeitmessungen festgestellt, so haben wir eine ganz andere Art physikalischer Größen, als wenn wir unsere Messungen spektroskopisch durchgeführt hätten. Daher scheint es in solchen Fällen berechtigt zu sein, zwischen verschiedenen Graden der Angemessenheit verschiedener Meßmethoden zu sprechen. Im obigen Falle paßt allem Anschein nach die Impulsmessung durch den Dopplereffekt viel besser für unseren Zweck, als die durch Orts- und Zeitbestimmung. Jede Entwicklung oder Verbesserung unserer kinematischen und geometrischen Grundanschauungen bringt daher die dringende Notwendigkeit mit sich, ihre Brauchbarkeit für den messenden Atom- und Kernphysiker durch Untersuchung der entsprechenden Unbestimmtheitsrelationen sorgfältig zu erforschen.

Pittsburgh, University, 6. Dezember 1930.

* A. E. Ruark u. H. C. Urey, l. c., S. 621.

Bemerkungen über die Lebensdauer angeregter Atome und die Hyperfeinstruktur des Quecksilberbogenspektrums.

Von S. Mrozowski in Warschau.

(Eingegangen am 23. Januar 1931.)

Es wird auf Grund der Summenregel gezeigt, daß die Lebensdauern verschiedener Niveaus, die zu einem Multipletterm gehören, angenähert einander gleich sind, wenn von diesen Niveaus Übergänge nach zu demselben Termsystem gehörenden Niveaus erlaubt sind. Die Unterschiede in den Lebensdauern werden durch die Interkombinationsübergänge hervorgerufen. Eine Anwendung dieser Regel zur Diskussion des möglichen Einflusses des Kernmoments im Falle des Quecksilbertripletts $2\,^3P - 2\,^3S_1$ zeigt, daß die von Randall und Richter gefundene anomal große Leuchtdauer der $2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$-Linie nicht durch diese Ursache bedingt sein kann.

Es ist bekannt, daß die Lebensdauer τ_i eines angeregten i-Zustandes des Atoms dem reziproken Wert der Summe der Wahrscheinlichkeiten A_{ik} aller möglichen Übergänge nach niedrigeren Energiezuständen (k) gleich ist*

$$\tau_i = 1/\sum_k A_{ik}. \tag{1}$$

Im Falle eines Resonanzniveaus vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$\tau = 1/A \tag{1'}$$

(da es nur eine Übergangsmöglichkeit gibt), welche Formel die Experimente völlig bestätigt haben. Einerseits hat man die Leuchtdauer der Resonanzlinien gemessen**, andererseits konnten die Übergangswahrscheinlichkeiten aus den ermittelten Absorptionskoeffizienten berechnet werden, wenn die Verhältnisse der statistischen Gewichte der beiden Niveaus bekannt waren. Die erhaltenen Zahlenwerte stimmen mit der Formel (1') recht gut überein, was z. B. im Falle der Quecksilberresonanzlinie mit hoher Genauigkeit gezeigt wurde***.

Man kann diese Formel als bewiesen ansehen und aus ihrer Anwendung interessante Schlüsse ziehen. Dieser Idee folgend hat der Verfasser in einer an anderer Stelle veröffentlichten Arbeit diese Beziehung zur Berechnung der Verhältnisse der statistischen Gewichte der Hyperfeinstrukturniveaus der 2537 Å-Hg-Linie aus den relativen Leuchtdauern (magnetische

* W. Pauli, Handbuch der Physik, Bd. XXIII, S. 11, 1926.

** Über diese Fragen vgl. den schönen Vortrag von P. Pringsheim, C. R. Soc. Pol. de Phys. **5**, 169, 1930.

*** R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **65**, 207, 1930.

Drehung der Polarisationsebene) und den relativen Absorptionskoeffizienten (Abklingung des Resonanzbündels) angewandt*. Hier dagegen sollen die Konsequenzen der allgemeinen Formel (1) im Falle der Multiplettniveaus besprochen werden.

Die relative Lebensdauer einzelner Niveaus eines Multipletterms wird erhalten, wenn die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten nach allen unteren Niveaus bekannt sind. Diese aber können aus den relativen Intensitäten der entsprechenden Spektrallinien nach der Formel (starke Anregung)

$$I_{ik} = h\nu_{ik} \cdot g_i \cdot A_{ik} \qquad (i \to k) \tag{2}$$

berechnet werden, wo g_i das statistische Gewicht des i-Zustandes bedeutet. Im allgemeinen Falle muß man auf die experimentell festgestellten Relativintensitäten zurückgreifen**. Wenn man es aber mit Multiplettstruktur von bekannten Kopplungsverhältnissen zu tun hat, so erlauben die Intensitätsregeln die Übergangswahrscheinlichkeiten in einfacheren Fällen zu berechnen. Ohne aber auf die Intensitätsregeln zurückzugreifen, kann man aus der Summenregel (die für die intermediären Kopplungsverhältnisse ihre Gültigkeit behält) im Falle nicht sehr großer Multiplettaufspaltungen einige interessante Schlüsse ziehen, was weiter unten gezeigt werden soll.

Betrachten wir zunächst nur Übergänge zu einem bestimmten Multiplettterm, so besagt die Summenregel, daß

$$\sum_k I_{1k} : \sum_l I_{2l} : \sum_m I_{3m} \cdots = g_1 : g_2 : g_3 \cdots, \tag{3}$$

wo auf alle möglichen Übergänge von den Zuständen 1, 2, 3 ... zu den Niveaus des unteren Multiplettsystems summiert wird. Andererseits aber haben wir nach (2)

$$\sum_k A_{1k} : \sum_l A_{2l} : \sum_m A_{3m} \cdots = \frac{1}{g_1}\sum_k \frac{I_{1k}}{\nu_{1k}} : \frac{1}{g_2}\sum_l \frac{I_{2l}}{\nu_{2l}} : \frac{1}{g_3}\sum_m \frac{I_{3m}}{\nu_{3m}} \cdots \tag{4}$$

Im Falle kleiner Multiplettaufspaltungen im Vergleich mit der Energiedifferenz der Multipletterme werden die ν_{1k}, ν_{2l}, ν_{3m} einander annähernd gleich sein und man kann sie in (4) streichen. Dann aber ergibt (4) kombiniert mit (3)

$$\sum_k A_{1k} : \sum_l A_{2l} : \sum_m A_{3m} \cdots = 1:1:1 \cdots \tag{5}$$

---

* Bull. Acad. Pol., Nov.-Dec., 464, 1930.

** Vgl. z. B. E Gaviola, Contr. al Estudio de la Ciencias, Univers. La Plata **5**, 65, 1929.

Die Summen der Übergangswahrscheinlichkeiten sind also einander angenähert gleich*. Wenn daher das betrachtete Multiplettniveausystem nur innerhalb seines eigenen Termsystems kombinieren kann, so werden auch die auf alle möglichen Übergänge ausgedehnten Summen einander gleich bleiben und alle Niveaus dieses Multipletterms gleiche Lebensdauer haben. Diese Verhältnisse ändern sich gänzlich, wenn auch Interkombinationsübergänge eine größere Wahrscheinlichkeit haben oder wenn diese letzten überhaupt die einzig möglichen sind. Da aber die Interkombinationsübergänge Wahrscheinlichkeiten haben, die um einige Größenordnungen kleiner als die der normalen Übergänge sind, so können größere Lebensdauerunterschiede nur dann hervortreten, wenn es keine normalen Übergänge gibt (wie z. B. im Falle der $1\,^1S_0 - 2\,^3P$-Übergänge in den Erdalkalimetallspektren).

Wenn aber die Summenregel auf die auf verschiedene Termsysteme erweiterten Multipletts anwendbar ist, was nach Ornstein und Burger wahrscheinlich zutrifft**, so werden die Lebensdauern verschiedener Niveaus, die einer bestimmten azimutalen Quantenzahl entsprechen, einander annähernd gleich sein (ganz unabhängig von der relativen Intensität der Interkombinationsübergänge), wenn Übergänge nach vollständig ausgebildeten erweiterten Multiplettermen erlaubt sind. In diesem Fall hat man es wahrscheinlich mit Lebensdauern von der Größenordnung der klassischen Abklingszeiten zu tun***. Abweichungen sind dann zu erwarten, wenn nur Übergänge nach unvollständig ausgebildeten Multiplettermen möglich sind (wie z. B. im hervorgehobenen Fall des $1\,S$—$2\,P$-Multipletts der Erdalkalimetalle, wo die Zustände

---

* Ähnliche Betrachtungen haben schon Ornstein und Burger durchgeführt (ZS. f. Phys. **24**. 41, 1924). Übrigens gilt nach der Quantenmechanik die Summenregel nicht für die Intensitäten, sondern für die Quadrate der Oszillatorenamplituden [vgl. z. B. die Arbeit von P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **111**, 281, 1926], also für $\frac{I_{ik}}{\nu_{ik}^4}$. Daher ist auch Gleichung (5) immer dann richtig, wenn die Gleichung (3) anwendbar ist. Allgemeingültig ist die Beziehung

$$\sum_k B_{1k} : \sum_l B_{2l} : \sum_m B_{3m} \cdots = 1 : 1 : 1 \cdots,$$

wo B_{ik} die Wahrscheinlichkeiten der induzierten Übergänge bezeichnen:

$$\left(B_{ik} \simeq \frac{A_{ik}}{\nu_{ik}^3} \simeq \frac{1}{g_i} \cdot \frac{I_{ik}}{\nu_{ik}^4} \quad \text{oder} \quad B_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \cdot B_{ik} \simeq \frac{1}{g_k} \cdot \frac{I_{ik}}{\nu_{ik}^4}\right).$$

** L. S. Ornstein und H. C. Burger ZS. f. Phys. **40**, 403, 1927.

*** Vgl. einige Bemerkungen von W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **50**, 701, 1928.

$2\,^1P_1$, $2\,^3P_2$, $2\,^3P_1$ und $2\,^3P_0$ stark verschiedene Lebensdauern besitzen, was von der Nichtrealisierbarkeit des $1\,^3S_1$-Zustandes stammt).

Die dargestellten Betrachtungen erlauben, in einigen Fällen Aussagen über die Lebensdauer angeregter Atome zu machen, obwohl diese Größe aus irgendwelchen Gründen nicht direkt meßbar ist. So wurde z. B. die Leuchtdauer der D_1-Linie des Natriumdampfes nicht gemessen, weil diese Linie in Fluoreszenz immer unpolarisiert erscheint*; aber auf Grund der Gleichung (5) und des festgestellten Intensitätsverhältnisses der D-Linien (1 : 2) kann man mit Sicherheit behaupten, daß ihre Leuchtdauer der Leuchtdauer der D_2-Linie gleich ist. Diese Größe wurde aber nach dem Verfahren der magnetischen Drehung der Polarisationsebene bestimmt**.

Man kann auch die Formel (5) anwenden, um einige Schlüsse über den Ursprung der Hyperfeinstruktur im Quecksilberspektrum zu ziehen. Der Verfasser hat gezeigt***, daß die Anregung der Resonanzfluoreszenz des Quecksilberdampfes mit verschiedenen Hyperfeinstrukturkomponenten der 2537 Å-Linie etwas verschiedene Leuchtdauern der Resonanzfluoreszenz zur Folge hat. Es wurden drei Fälle in Beobachtung genommen: 1. die Anregung mit der ersten Komponente (von kurzen Wellenlängen ab gerechnet), 2. gleichzeitige Anregung mit der zweiten und fünften, und 3. mit der dritten und vierten Komponente. Die Resultate der Messungen haben gezeigt, daß man es in den beiden ersten Fällen mit annähernd gleichen, aber deutlich kürzeren Leuchtdauern als im dritten Falle zu tun hat (im Verhältnis 1 : 1,5). Daher kann die Hyperfeinstruktur der 2537 Å-Linie nicht von der Anwesenheit eines Kernmoments allein stammen (weil die Summenregel auch in diesem Falle ihre Gültigkeit beibehält)****. Man könnte auf Grund der mitgeteilten Ergebnisse vermuten, daß man es mit einer Überlagerung eines Isotopeneffekts zu tun hat: die erste, zweite und fünfte Komponente wären als ein vom Isotop mit dem Kernmoment 1 ausgestrahltes verkehrtes Triplett (Abstandsverhältnis annähernd 1 : 2) und die dritte und vierte Komponente als ein Dublett eines Isotops vom Kernmoment $^1/_2$ aufzufassen. Die beobachteten Intensitätsverhältnisse und die Zeeman-

---

* P. Pringsheim, Handbuch der Physik, Bd. XXIII, S. 488, 1926.

** A. Ellett u. R. W. Wood, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925. Es sei bemerkt, daß H. H. Hupfeld (ZS. f. Phys. **54**, 484, 1929) die mittlere Leuchtdauer beider D-Linien mittels der Fluorometermethode bestimmt hat. Dies Verfahren gibt urs die Möglichkeit, die Theorie prüfen zu können.

*** l. c.

**** L. Pauling und S. Goudsmit, The Structure of Line Spectra. Mc Graw Hill 1930, S. 202.

effekte zeigen aber, daß diese Auffassung nicht ausreichend ist* und daß wahrscheinlich die Hyperfeinstruktur der 2537 Å-Linie einen anderen Ursprung hat.

Zu demselben Schluß im Fall anderer Quecksilberbogenlinien führen einige neuere Arbeiten, die die Lebensdauer des $2\,^3S_1$-Zustandes des Hg-Atoms betreffen. Randall** und Richter*** haben nach zwei gänzlich verschiedenen Verfahren gezeigt, daß die Lebensdauer des $2\,^3S_1$-Zustandes annähernd viermal größer ausfällt, wenn man die 5461 Å-Linie in Beobachtung nimmt, als wenn man mit den Linien 4358 Å oder 4047 Å die Messungen vollführt. Da eine solche Abweichung nicht zu verstehen ist, wenn das $2\,^3S_1$-Niveau einfach ist, weisen die genannten Verfasser auf die Hyperfeinstruktur der Quecksilberlinien als auf den wahrscheinlichen Ursprung dieser Abweichung hin und sprechen die Vermutung aus, daß das von ihnen gefundene anomale Verhalten der 5461 Å-Linie im Zusammenhang mit den von Collins**** im Füchtbauereffekt gefundenen starken Intensitätsveränderungen der Hyperfeinstrukturkomponenten dieser Spektrallinie bei Veränderung der optischen Anregungsbedingungen ist. Es ist ganz klar, daß der Isotopeneffekt (und seine Überlagerung mit einem anderen Effekt) für die erwähnten Erscheinungen nicht verantwortlich sein kann; es ist aber leicht ersichtlich, daß auch die Anwesenheit eines Kernmoments nicht zur Erklärung des Befundes von Randall und Richter herangezogen werden darf (daß in diesem Falle eine Veränderung der Struktur der Fluoreszenzlinien hervortreten könnte, ist selbstverständlich).

Es scheint, daß die Beobachtung von Randall und Richter nur auf folgende Weise erklärt werden kann: Der $2\,^3S_1$-Zustand ist in einige Niveaus aufgespalten, die stark abweichende Lebensdauern haben; die langlebigen Zustände haben die größten Übergangswahrscheinlichkeiten nach dem $2\,^3P_2$-Niveau und die kurzlebigen nach den $2\,^3P_1$- und $2\,^3P_0$-Niveaus†. Daß aber diese Aufspaltung des $2\,^3S_1$-Niveaus nicht vom Kernmoment

---

* Zu demselben Schluß ist auf anderem Wege H. Schüler gelangt (Die Naturwissensch. **18**, 895, 1930).

** K. H. Randall, Phys. Rev. **35**, 1161, 1930.

*** E. F. Richter, Ann. d. Phys. **7**, 293, 1930.

**** E. H. Collins, Phys. Rev. **32**, 753, 1928.

† Bei einem so großen Unterschied in den Lebensdauern, wie es in diesem Fall gefunden wurde, sind Abweichungen vom exponentiellen Gesetz des Abklingleuchtens zu erwarten, die aber von Randall (l. c.) nicht gefunden wurden. Im Falle der Resonanzfluoreszenz ist es ganz unwahrscheinlich, daß man eine ähnliche Abweichung findet, weil die Unterschiede klein sind (siehe oben).

herrühren kann, zeigt die Formel (5), die gleiche Lebensdauern für die vom Kernmoment herrührenden Teilniveaus fordert.

Für das hilfreiche Interesse bin ich den Herren Professoren C. Białobrzeski und S. Szczeniowski besten Dank schuldig.

Nachtrag bei der Korrektur. Neue Schwierigkeiten bringen inzwischen veröffentlichte Beobachtungen von R. Frisch und P. Pringsheim (ZS. f. Phys. **67**, 169, 1931), in denen gezeigt wird, daß das Intensitätsverhältnis des $2\,^3P$—$2\,^3S_1$-Quecksilbertripletts von der Erregungsart des $2\,^3S_1$-Niveaus unabhängig ist. Da aber die Hyperfeinstruktur Veränderungen erweist (Collins, l. c.), so müssen die Verhältnisse der Teilintensitäten der Triplettlinien, die einem Hyperfeinstrukturniveau des $2\,^3S_1$-Zustandes entsprechen, einander gleich sein [was z. B. im Fall der durch die Anwesenheit eines Kernmomentes bedingten Niveauaufspaltung entgegen der Vermutung von Frisch und Pringsheim zutrifft, wie man sich auf Grund der Formel (3) überzeugen kann]. Wenn auch die Lebensdauern der $2\,^3S_1$-Hyperfeinstrukturniveaus ungleich wären, so müßten also die gemessenen (aus e-Funktionen zusammengesetzte) Abklingskurven der Triplettlinien der Konstanz der Intensitätsverhältnisse wegen einander gleich sein, was mit dem Randall-Richterschen Befund im Widerspruch zu sein scheint. Es ist mir zurzeit ganz unklar, auf welche Weise diese Schwierigkeit beseitigt werden kann.

Warschau, Physikal. Laborat. d. Gesellschaft d. Wissenschaften.

Bemerkungen zu der Arbeit von W. Šebesta: Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen.

Von **F. Běhounek** in Prag.

(Eingegangen am 22. Januar 1931.)

In dieser Zeitschrift hat W. Šebesta* eine Arbeit veröffentlicht, welche sich mit den quantitativen Messungen des Radiumgehalts in pulverförmigen Substanzen mit Hilfe der α-Strahlenmethode befaßt. Zur Substanz wird eine gewisse Menge des aktiven Stoffes beigemengt, dessen Radiumgehalt bekannt ist, und aus den gemessenen Ionisationseffekten vor und nach der Beimengung wird der Radiumgehalt der analysierten Substanz berechnet. Bedingung ist in jedem Falle ein α-satte Schicht, d. h. die Dicke der Schicht der zu messenden Substanz muß wenigstens 0,1 mm betragen.

W. Šebesta glaubt, diese Methode sei quantitativ einwandfrei und könne die, allerdings mehr umständliche, jedoch empfindlichere Emanationsmethode oder Ludewigs** γ-Strahlenmethode ersetzen. Dies ist allerdings nicht der Fall, und die beschriebene α-Strahlenmethode, welche in unserem Institut schon jahrelang von Fall zu Fall angewandt wird, *jedoch zu bloßen Orientierungszwecken*, kann aus folgenden Gründen nicht als quantitativ gelten.

1. Sie macht keinen Unterschied zwischen der Thorium- und der Radiumfamilie und eignet sich daher nicht zur Analyse eines Minerals von unbekannter Zusammensetzung, wo die Anwesenheit von Substanzen der Thoriumreihe nicht ausgeschlossen werden kann. In der Mehrzahl der Fälle aber enthalten die Minerale des Urans auch Thorium. Bei der Emanationsmethode kann freilich der Radiumgehalt von dem des Thorium unterschieden werden, nicht jedoch bei W. Šebestas α-Strahlenmethode, da hier die α-strahlenden Produkte der Thoriumreihe in gleicher Weise zur Geltung kommen, wie die der Radiumreihe, der gesamte Ionisationseffekt jedoch bloß den Gliedern der letztgenannten Reihe zugeschrieben wird. Der gleiche Nachteil ist freilich auch der γ-Strahlenmethode eigen.

2. Auch wenn ein Stoff, der bloß Glieder der Uran-Radiumfamilie enthält, analysiert wird, kann nicht in allen Fällen eine homogene Ver-

---

* P. Ludewig, ZS. f. Phys. **20**, 394, 1923.

** W. Šebesta, ebenda **66**, 598, 1930.

teilung des aktiven Stoffes gewährleistet werden, obwohl dies eine Grundbedingung der quantitativen Messung darstellt. Es muß nämlich erwogen werden, daß die Dicke der in Betracht kommenden Schicht nur 0,1 mm beträgt und bei den gewöhnlich angewandten Flächenausmaßen (der Autor benutzt solche von 20 cm^2) bloß die Aktivität eines sehr kleinen Volumens (einigen Zehntel Kubikzentimeter) zur Geltung kommt. Es ist ohne besondere Hilfseinrichtungen unmöglich, unter diesen Bedingungen in jedem Falle eine absolute Homogenisation zu erreichen. Davon zeugt außer zahlreichen praktischen Erfahrungen, welche sicher in jedem radiologischen Institut gemacht wurden, auch die Arbeit von Yovanovitch-Chamié*, welche sich spezeill mit der Frage befaßte, ein homogenes Barium-Radium-Carbonat zu Standardisationszwecken (Eichung) herzustellen.

Zu den von Šebesta angeführten Messungsprotokollen muß noch folgendes bemerkt werden: es ist sehr bemerkenswert, daß der Verfasser ohne jegliche Korrektion identische Resultate bekommt (S. 609, unter 3.), wenn er eine Pechblende enthaltende Substanz, welche alle acht α-Strahler enthält, mit aus Radiumlösungen gewonnenem Normalradiumbaryt vergleicht, also mit einem Stoff, welcher bloß fünf α-Strahler enthält! Die Resultate stimmen bis auf 1% überein, was bei radiologischen Messungen, auch wenn diese sonst einwandfrei sind, eine bemerkenswerte Präzision darstellt, welche um so auffallender ist, als die von Šebesta angewandte Messungsmethode (das Quadrantenelektrometer wird 2 Minuten lang mit der isolierten Elektrode der Ionisationskammer verbunden, somit aufgeladen, dann wird die Verbindung abgebrochen, die Elektrode geerdet und die Nadelposition abgelesen) sehr ungewöhnlich und verschiedenen Störungen des anfänglichen Ganges des Elektrometers ausgesetzt ist.

Prag, Staatl. Radiologisches Institut, 20. Januar 1931.

---

* W. Yovanovitch u. W. Chamié, C. R. **175**, 266, 1922.

Nach Quantenbedingungen mögliche Energieumwandlungen.

Von **R. D. Kleeman** in Schenectady, N. Y.

(Eingegangen am 29. November 1930.)

Nehmen wir einmal an, ein Elektron oder Proton könne einen Vorrat innerer Energie besitzen, einer Energie, deren Vorhandensein nicht durch elektrische Kräfte in Erscheinung tritt. Wir wollen jetzt die daraus entspringenden Folgen betrachten, wenn die vier Energien: innere Energie, potentielle elektrische Energie, strahlende elektromagnetische Energie und kinetische Energie direkt ineinander umgewandelt werden können.

Das Experiment hat uns mit der Tatsache vertraut gemacht, daß kinetische Energie zu potentieller werden kann und umgekehrt. Wenn elektrische potentielle Energie in innere Energie einer Ladung verwandelbar ist, so muß dieser Vorgang von einer Abnahme des elektrischen Feldes begleitet sein, weil sonst keine potentielle Energie verschwinden kann, *und umgekehrt*. Strahlende Energie kann nur vermittelst eines Absorptionsprozesses zu innerer Energie werden. Aber ein stationäres Elektron oder Proton könnte offenbar nicht unbegrenzt fortfahren, Strahlung zu absorbieren, noch könnte es eine bestimmte maximale Kapazität haben, weil sonst mehr oder weniger alle Ladungen den Maximalbetrag an innerer Energie enthalten würden. Die Absorption müßte also von der Bewegung der Ladung abhängen und mit ihr wachsen, so daß bei der Bewegung Null auch die Absorption gleich Null wird. Umgekehrt kann die Energie als Strahlung ausgesandt werden, und es ist wahrscheinlich, daß dieser Vorgang mit irgendeiner bestimmten Bewegung, die die Ladung ausführt, verknüpft ist. Kinetische Energie einer Ladung kann nur dann direkt in innere Energie verwandelt werden, wenn durch die Absorption von Strahlung seine Bewegung langsamer wird und wenn der absorbierte Minimalbetrag an strahlender Energie der Abnahme der kinetischen Energie zumindest gleich ist. Umgekehrt wird bei der Ausstrahlung innerer Energie von der Ladung diese teilweise in kinetische Energie verwandelt, wegen der Erhaltung des Impulses. Wir wissen, daß bei der Beschleunigung einer Ladung kinetische Energie direkt in Strahlung verwandelt werden kann. Ebenso ist uns (wenigstens für Radiowellenlängen) bekannt, daß Strahlung direkt in kinetische Energie einer Ladung umwandelbar ist.

Es ist nun interessant zu bemerken, daß diese obigen, die innere Energie bedingenden Ergebnisse schon früher von mir* aus thermodynamischen Betrachtungen über ein Elektronen- oder Protonengas abgeleitet worden sind.

Man kann zeigen, daß der Sitz der inneren Energie das Feld selbst ist. Denn wenn potentielle Energie verschwindet, so ist die natürlichste Annahme die, daß die entstehende innere Energie sich an derselben Stelle befindet, da ja die innere Energie wiederum zu potentieller Energie werden kann. Sonst würde die Überführung von innerer Energie von einer Stelle zur anderen nötig, und da nach der Relativitätstheorie Energie Masse hat, so konnten dadurch alle möglichen Komplikationen entstehen. Dementsprechend würde strahlende Energie auch durch das Feld und proportional seiner Stärke absorbiert werden. Denn sie kann ja zu potentieller Energie werden, und in diesem Falle würden wir aus Symmetriebetrachtungen erwarten, daß das Feld proportional der vorhandenen Stärke vermehrt wird.

Die Deutung der verschiedenen Strahlungserscheinungen scheint darauf hinzuweisen, daß Strahlungsemission nur in Quanten geschieht. Es scheint nun keinerlei *a priori*-Schwierigkeit vorhanden zu sein, daß die Abnahme u der inneren Energie einer Ladung der Quantenbedingung

$$u = h\nu \tag{1}$$

folgt, wo ν die Frequenz der emittierten Strahlung bedeutet und h die Plancksche Konstante. Wenn aber eine Ladung dadurch strahlt, daß sie Schwingungen ausführt, so scheint uns das unmöglich, wenn diese Ladung nur aus einem Kraftzentrum bestehen soll. Wenn man jedoch beachtet, daß kinetische Energie zu potentieller Energie der Ladung und umgebender Ladungen werden kann, und diese wiederum zu innerer Energie *und umgekehrt*, so verschwindet diese Schwierigkeit. Periodische Verwandlungen von kinetischer Energie in innere Energie *und umgekehrt* können so auftreten, daß, wenn E den Verlust an kinetischer Energie infolge der Strahlung bei der Beschleunigung bedeutet,

$$E = h\nu \tag{2}$$

ist. Die Frequenz der Schwingungen würde dementsprechend schrittweise kleiner werden, so wie die kinetische Energie schrittweise durch die teilweise Umformung in potentielle Energie zu Beginn jedes Schrittes und darauffolgende Umwandlung in innere Energie kleiner wird, wobei zum Schluß jedes Schrittes die kinetische Energie sich aus dem Vorrat

* Phil. Mag. **7**, 493, 1929; Nature **124**, 428, 1929; Science **70**, 478, 1929; **71**, 340, 1930.

innerer Energie ergänzt, welches die Frequenz während des Schrittes konstant erhält.

Da Strahlung durch das sich bewegende Feld einer Ladung absorbiert und zu innerer Energie wird, würde das Feld auch Strahlung absorbieren, wenn die Ladung rotiert. Der Vorgang würde die Bewegung verzögern, wie wir es bei der geradlinigen Bewegung der Ladung geschehen sahen, und die kinetische Rotationsenergie würde offensichtlich in innere Energie verwandelt werden. Diese kann dann periodisch nach Gleichung (1) in Strahlung umgesetzt werden. Wir sehen also, daß auf diese Weise jede Art kinetischer Bewegungsenergie einer elektrischen Ladung oder einer Gesamtheit von Ladungen, wie ein Atom sie darstellt, nach den Quantengleichungen (1) und (2) in Strahlung verwandelt werden kann.

Die Absorption der Strahlung kann nicht quantenhaft verlaufen, wenn die Wellenfront mehr oder weniger kontinuierlich ist; dies scheint aber überdies für die Erklärung der verschiedenen Erscheinungen nicht nötig zu sein.

Naturgemäß drängt sich die Frage auf, warum die Strahlungsemission den Quantengesetzen folgt? Es sei bemerkt, daß sich dies von allein ergibt, wenn der Vorgang in der einfachsten mathematischen Form vor sich geht. In diesem Falle wird, wenn ein Elektron eine kontinuierliche Änderung u seiner inneren Energie erleidet, die emittierte Strahlung nur eine Frequenz haben. Die Zeit t, während welcher diese Energie als Strahlung emittiert wird, würde in allen Fällen dieselbe sein. Die während einer einzigen Schwingung geleistete Arbeit oder die Energie einer einzelnen Welle würde in allen Fällen denselben Wert G haben. Daher ist

$$u = tG\nu, \tag{3}$$

was man auch

$$u = h\nu$$

schreiben kann, wo

$$tG = h \tag{4}$$

der Planckschen Konstante ist. Die emittierte Strahlung würde dementsprechend aus kontinuierlichen Wellenzügen bestehen, die einander folgen, alle dieselbe Länge haben und denselben Energiebetrag pro Welle*.

* Über andere Untersuchungen in diesem Zusammenhang vgl. ZS. f. Phys. **63**, 859, 1930; ZS. f. anorg. Chem. **191**, 207, 1930; **193**, 106. 1930.

Zur Theorie des elektrischen Kontaktes.

Von **W. Ehrenberg** und **H. Hönl** in Stuttgart.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Februar 1931.)

Auf Grund der Fermi-Sommerfeldschen Statistik der Metallelektronen und der Wellenmechanik wird der Stromübergang über eine Kontaktstelle untersucht. Es ergibt sich, daß die Stromstärke unter normalen Bedingungen etwa bis zu einem Abstand der Leiterenden von 10 Å praktisch konstant bleibt, obwohl die wellenmechanisch berechnete Durchlässigkeit der Kontaktstelle nur noch etwa 10^{-9} beträgt, und von da ab rasch unmeßbar klein wird. Es zeigt sich ferner, daß eine Erklärung der Detektorwirkung auf Grund der gemachten Annahmen nicht möglich ist.

Den Gegenstand dieser Überlegung bildet die Frage, in welcher Weise der Vorgang der elektrischen Leitung in Metallen modifiziert wird, wenn ein Stromkreis von gegebenem Widerstand W und gegebener angelegter Spannung P an einer Stelle unterbrochen wird und die beiden Leiterenden auf geringe Abstände (1 bis 100 Å) entfernt werden *. Daß der elektrische Strom beim Einschalten eines solchen „Vakuumkontaktes" in den Stromkreis nicht plötzlich abbricht, sondern für kleine Abstände ungeschwächt aufrechterhalten bleibt, ist nach den gewöhnlichen Vorstellungen über den Vorgang der metallischen Leitung und auf Grund der Wellenmechanik zu erwarten; denn nach dieser können die Leitungselektronen des Metalles (im Prinzip) beliebige Potentialschwellen überwinden und daher über die Kontaktstelle hinweg von einem Leiter in den andern übergehen. Von Interesse schien uns eine solche Untersuchung außer für das Verständnis gewöhnlicher Kontakte für die Beurteilung der Wirkungsweise des Kohlekörnermikrophons sowie der Detektorkontakte zu sein **.

Um unsere Vorstellungen zu präzisieren, schematisieren wir ein metallisches Leiterstück in der üblichen Weise. Damit ein Elektron das Metall verlassen kann, muß es eine gewisse Austrittsarbeit $W_a = eV_a$

---

* Während der Niederschrift dieser Arbeit ist eine Untersuchung von J. Frenkel, Phys. Rev. **36**, 1604, 1930 über den gleichen Gegenstand veröffentlicht worden, deren Ergebnis sich mit unserm (rascher Abfall des Stromes unter normalen Bedingungen bei etwa 10 Å Abstand, keine Gleichrichterwirkung zwischen verschiedenen Metallen) im wesentlichen deckt. Da der Gang der Untersuchung im einzelnen aber recht verschieden ist, so glauben wir, unsere Überlegungen trotzdem mitteilen zu sollen.

** Über die Deutung des Leitvermögens dünner Metallfolien vgl. dagegen E. Perucca, Ann. d. Phys. **4**, 252, 1930.

(e Elektronenladung) leisten. Daher werden im allgemeinen nur die schnellsten Elektronen, d. h. diejenigen, für welche $\frac{1}{2} m \xi^2 > W_a$ ist, das Metall verlassen können; dabei bedeutet ξ die Geschwindigkeitskomponente des Elektrons normal zur Begrenzungsfläche des Leiters. Anders liegen aber die Verhältnisse, wenn sich in unmittelbarer Nähe des Leiters 1 ein Leiter 2 befindet. Der Abstand der ebenen Begrenzungsflächen Q der beiden Metalle sei l ($l \parallel \xi$), ω die Spannungsdifferenz 1 gegen 2. Ferner setzen wir der Einfachheit halber zunächst voraus, daß die Leiterstücke 1 und 2 aus gleichen Metallen bestehen. Dann wird der Potentialverlauf zwischen beiden Metallen durch Fig. 1 schematisch dargestellt. In dem Zwischenraum zwischen den Leitern besteht ein elektrisches Feld mit der Feldstärke ω/l (wegen der gleichen Austrittsarbeiten), welches den Elektronen des Metalles 1 den Übergang von 1 nach 2 erleichtert, den Elektronen von 2 den umgekehrten Übergang aber erschwert. Ersichtlich können alle Elektronen von 1 (nach Maßgabe des Durchlässigkeitskoeffizienten der Schwelle) nach 2 übergehen; dagegen ist der Übergang 2 gegen 1 nur für solche Elektronen der Leiters 2 möglich, für welche $\frac{m}{2}(-\xi)^2 > e\omega$ ist.

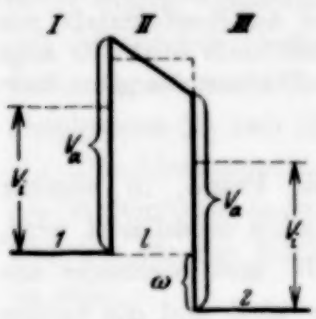


Fig. 1.
Schematischer Potentialverlauf an einer Kontaktstelle (gleiche Metalle).

Um die Zahl der Elektronenübgergänge und damit den Strom berechnen zu können, sind somit einerseits die Kenntnis der wellenmechanischen Durchlässigkeitskoeffizienten, andererseits gewisse Annahmen über die Statistik der Metallelektronen erforderlich. Da das „Elektronengas" des Metalls bei gewöhnlichen Temperaturen im Sinne der Fermischen Statistik nahezu vollständig entartet ist, so wird es erlaubt sein, die Überlegung für unsere Zwecke für den absoluten Nullpunkt der Temperatur durchzuführen (über die Berechtigung einer solchen Vereinfachung vgl. man jedoch § 6). Im übrigen benutzen wir die Sommerfeldsche Näherung*, die sich bekanntlich bei allen Fragen, bei welchen die mittlere freie Weglänge der Elektronen keine Rolle spielt, gut bewährt hat. Danach existiert eine maximale Elektronengeschwindigkeit v_0, welche durch die Zahl N der Leitungselektronen pro Kubikzentimeter des Metalls in folgender Weise bestimmt wird:

$$N = 2 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{m}{h}\right)^3 v_0^3. \qquad (1)$$

* A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

(m Elektronenmasse, h Plancksche Konstante, Faktor 2 wegen des Spins). Innerhalb der Geschwindigkeitskugel vom Radius v_0 entfallen auf jedes Element des Geschwindigkeitsraumes $d\tau = d\xi\, d\eta\, d\zeta$

$$f_0\, d\tau = 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 d\xi\, d\eta\, d\zeta \tag{2}$$

Elektronen, außerhalb ist die Elektronendichte gleich Null. Da $v_0 \geqq \xi$, ist für den Fall vollständiger Entartung auch die obere Grenze ξ_i der Geschwindigkeitskomponente ξ gleich v_0.

$$W_i = eV_i = \frac{m}{2}\xi_i^2 \tag{3}$$

wird nach Sommerfeld als „innere Austrittsarbeit" bezeichnet.

Sodann ist bei den folgenden Überlegungen noch der Umstand zu berücksichtigen, daß nach dem Paulischen Prinzip nur diejenigen Elektronenübergänge stattfinden können, bei denen die Elektronen gemäß den geometrischen Bedingungen des Übergangs (Brechung der Elektronenwellen) solche Geschwindigkeiten erhalten, für welche die zugehörigen Zellen im Phasenraum nicht besetzt sind.

§ 1. Allgemeine Bedingung der Stationärität des Stromes. Offenbar ist die Geschwindigkeitsverteilung im Innern eines stromführenden metallischen Leiters völlig anders wie in dem aus dem Leiter austretenden Elektronenstrom. Man kann die Geschwindigkeitsverteilung im Metallinnern mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Annäherung beschreiben als die Übereinanderlagerung der kugelsymmetrischen Fermiverteilung mit der konstanten Dichte f_0, die wegen ihrer Kugelsymmetrie keinen Beitrag zum Strom liefert, und einer über die Oberfläche der Geschwindigkeitskugel proportional der Geschwindigkeitskomponente in Richtung des Stroms $\xi = v_0 \cos\vartheta$ verteilten Flächendichte σ_0, welche so zu normieren ist, daß sich aus ihr die Stromdichte J ergibt. Setzen wir

$$\sigma_0 = \xi\, \varrho_0 = v_0\, \varrho_0 \cos\vartheta, \tag{4}$$

so wird die Stromdichte

$$J = e\int \xi\, \sigma_0\, df = e\, \varrho_0\, v_0^2 \int \cos^2\vartheta\, df = \frac{4\pi}{3}\, e\, \varrho_0\, v_0^4 \tag{5}$$

(df = Oberflächenelement der Geschwindigkeitskugel) und daher

$$\varrho_0 = \frac{3}{4\pi\, e\, v_0^4}\, J. \tag{6}$$

Im Gegensatz hierzu spielt bei der Berechnung des von 1 nach 2 bzw. 2 nach 1 übergehenden Elektronenstroms die ungestörte Fermiverteilung eine wesentliche, ja von dem Grenzfall sehr kleiner Entfernungen 1 abgesehen, sogar die allein ausschlaggebende Rolle. Wir bezeichnen die Intensitäten der Elektronenströme $1 \to 2$ und $2 \to 1$ mit J_{12} und J_{21} und setzen den Gesamtstrom

$$I = (J_{12} + J_{21})\, Q, \tag{7}$$

wobei Q der Querschnitt der Leiter an der Berührungsstelle ist. (Im Falle der Fig. 1 ist J_{12} positiv, J_{21} negativ.) Nun ist J_{12} die Summe zweier Integrale, von denen das erste über das Innere, das zweite über die Oberfläche der Geschwindigkeitshalbkugel ($\xi > 0$) zu erstrecken ist; dieses ist nach (4) und (6) J proportional:

$$J_{12} = e \int \xi f_0 g(\xi) f_{12}(\xi)\, d\tau + e \int \xi \sigma_0 g(\xi) f'_{12}(\xi)\, df. \tag{8a}$$

Hierin bedeutet $g(\xi)$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron mit der Geschwindigkeitskomponente ξ die Potentialschwelle passiert; $g(\xi)$ ist auf Grund der Wellenmechanik zu berechnen und ergibt sich als unabhängig von η, und ζ. Ferner bezeichnen $f_{12}(\xi)$ bzw. $f'_{12}(\xi)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron mit der Geschwindigkeitskomponente ξ, dessen η- und ζ-Komponenten nur dadurch determiniert sind, daß der Geschwindigkeitsvektor in 1 dem Innern bzw. der Oberfläche der Geschwindigkeitskugel angehört, in 2 eine solche Geschwindigkeit erhält, welche gemäß dem Paulischen Prinzip nicht auszuschließen ist. Entsprechend wird der Rückstrom J_{21}:

$$J_{21} = -e \int \xi f_0 g(\sqrt{\xi^2 - \mu^2})\, f_{21}(\xi)\, d\tau + e \int \xi \sigma_0 g(\sqrt{\xi^2 - \mu^2})\, f'_{21}(\xi)\, df; \tag{8b}$$

dabei ist die Integration nur über die Kugelkalotte $\xi > \mu$ auszuführen, wobei

$$\frac{m}{2} \mu^2 = e\omega \tag{9}$$

ist, weil nur solche Elektronen von 2 nach 1 übergehen können, für welche $\xi > \mu$ ist. [Das Vorzeichen ist in (8b) schon berücksichtigt.] Ferner ist zu beachten, daß als Argument von g nicht ξ, sondern $\sqrt{\xi^2 - \mu^2}$, d. h. diejenige Geschwindigkeitskomponente einzusetzen ist, welche die Elektronen nach Passieren der Schwelle in 1 erlangen; dies folgt daraus, daß die Durchlässigkeit nicht von der Richtung des Übergangs abhängt (analog der optischen Reziprozität bei Umkehrung des Strahlenganges). f_{21} und f'_{21} haben die entsprechende Bedeutung wie

oben. Führen wir die Integration über η und ζ aus und berücksichtigen (2), (4) und (6), so erhalten wir:

$$\left.\begin{aligned} J_{12} &= 2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_0^{v_0} \xi\,(v_0^2-\xi^2)\,g(\xi)\,f_{12}(\xi)\,d\xi + \frac{3}{2v_0^3}\,\frac{I}{Q}\int_0^{v_0}\xi^2 g(\xi) f_{12}(\xi)\,d\xi \\ &= \alpha+\beta I, \\ J_{21} &= -2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_\mu^{v_0} \xi(v_0^2-\xi^2)g(\sqrt{\xi^2-\mu^2})f_{21}(\xi)\,d\xi + \frac{3}{2v_0^3}\frac{I}{Q}\int_u^{v_0}\xi^2 g(\sqrt{\xi^2-\mu^2})f_{21}(\xi)\,d\xi \\ &= -\gamma+\delta I. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Setzt man diese Ausdrücke in (7) ein, so ergibt sich als Bedingung der Stationäritāt des Stromes eine Gleichung der Form

$$I = A(\omega, l)\,Q + B(\omega, l)\,I, \quad (11)$$

wobei die Funktionen A und B von ω und l durch die Integrale

$$A = \alpha - \gamma, \qquad B = \beta + \delta \quad (12)$$

dargestellt werden. ω und l gehen in (12) als Parameter der Funktionen g und f ein und außerdem ist μ Funktion von ω. Da bei unmittelbarer Berührung der Leiter $(l = 0)\,\omega = 0$ ist und daher $g(\xi) = g(\sqrt{\xi^2-\mu^2}) = 1$, $f_{12} = f_{21} = 1$, so wird nach (10) und (12) $\alpha = \gamma$, $\beta = \delta = \frac{1}{2}$, also $A = 0$, $B = 1$, wie es zu erwarten ist. Erst bei größeren Abständen überwiegt in (11) das A proportionale Glied. Berücksichtigen wir noch die das Ohmsche Gesetz enthaltende Beziehung

$$W I = P - \omega, \quad (13)$$

so haben wir in (11), (12) und (13) die Gleichungen zusammen, durch welche unser Problem mathematisch eindeutig definiert wird. Setzt man (13) in (11) ein, so erhält man eine Beziehung zwischen ω und l, durch welche ω und damit auch I in transzendenter Weise als Funktion von l bestimmt wird. Wir haben nunmehr die Funktionen g und f explizit anzugeben und suchen dann im folgenden das Gleichungssystem (11) bis (13) approximativ zu lösen.

§ 2. Durchlässigkeit der Potentialschwelle. Der wellenmechanische Durchlässigkeitskoeffizient $g(\xi)$ einer Potentialschwelle als Funktion der Breite l und der Höhe V_a ist für den Fall $\omega = 0$ öfters angegeben worden (z. B. in den Arbeiten zur Theorie des radioaktiven Zerfalls) *.

* Vgl. G. Gamov, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928; M. v. Laue, ebenda **52**, 726, 1928; E. Condon u. J. C. Gurney, Nature **122**, 439, 1928; Phys. Rev. **33**, 127, 1929.

Hier handelt es sich um den allgemeineren Fall, daß das Potential zu beiden Seiten der Schwelle verschieden ist (Spannungsunterschied S, bei gleichen Metallen ist $S = \omega$) und zwischen den Leitern ein Feld S/l vorhanden ist (Fig. 1). Wir wollen indessen von dem letzteren Umstand zunächst absehen und diesem nachträglich durch eine Korrektur Rechnung tragen. Wir ersetzen also den wirklichen Potentialverlauf durch einen solchen, wie er in Fig. 1 punktiert dargestellt ist.

a) Für eine aus dem Medium I kommende in beliebiger Richtung auf die Grenzfläche zwischen I und II einfallende, die Potentialschwelle durchsetzende Elektronenwelle wird man den Ansatz machen:

$$\left.\begin{aligned} \psi_{\mathrm{I}} &= (C_+ e^{i k_x x} + C_- e^{-i k_x x}) \cdot e^{i(k_y y + k_z z)}, \\ \psi_{\mathrm{II}} &= (B_+ e^{k'_x x} + B_- e^{-k'_x x}) \cdot e^{i(k_y y + k_z z)}, \\ \psi_{\mathrm{III}} &= A \cdot e^{i k''_x x} \cdot e^{i(k_y y + k_z z)}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

(C_+ einfallende, C_- reflektierte, A nach III gebrochene Welle), wobei alle k reell sind und zwar:

$$\left.\begin{aligned} k_x &= k = \frac{2\pi}{h} m \xi, \quad k_y = \frac{2\pi}{h} m \eta, \quad k_z = \frac{2\pi}{h} m \zeta, \\ k'_x &= k' = \frac{2\pi}{h} m \sqrt{\xi_a^2 - \xi^2}, \quad k''_x = k'' = \frac{2\pi}{h} m \sqrt{\xi_z^2 + \xi^2}, \\ \frac{m}{2} \xi^2 &= eV, \quad \frac{m}{2} \xi_a^2 = eV_a, \quad \frac{m}{2} \xi_z^2 = eS. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Die Forderung der Stetigkeit von ψ und $\frac{\partial \psi}{\partial x}$ an den beiden Grenzflächen führt dann nach leichter Rechnung auf den folgenden Ausdruck für g, in geringer Verallgemeinerung einer von v. Laue* angegebenen Formel:

$$\left.\begin{aligned} g(\xi) &= \frac{|A|^2}{|C_+|^2} = \frac{4}{P^2 \mathfrak{Cof}^2(k' l) + Q^2 \mathfrak{Sin}^2(k' l)}, \\ P &= 1 + \frac{k''}{k}, \quad Q = \frac{k''}{k'} - \frac{k'}{k}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$g(\xi)$ ist, wie aus (14) ohne weiteres hervorgeht, von η und ζ unabhängig. Für große Werte von $k' l$ können wir $\mathfrak{Cof}(k' l) \simeq \mathfrak{Sin}(k' l) \simeq \frac{1}{2} e^{k' l}$ setzen und erhalten asymptotisch:

$$g(\xi) = \frac{16}{\varrho} \cdot e^{-2k' l} = \frac{16}{\varrho} \cdot e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2me(V_a - V)}\, l}, \tag{16a}$$

* v. Laue, l. c.

wobei nach (15) und (16)

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= P^2 + Q^2 = a + b\,x^2, \\ x^2 = \frac{\xi_i^2}{\xi^2} &= \frac{S}{V}, \quad a = 2 + \frac{1}{\beta^2} + \beta^2, \quad b = 1 + \frac{1}{\beta^2}, \\ \beta &= \sqrt{\frac{V_a}{V} - 1}\,. \end{aligned}\right\} \tag{16b}$$

Wie aus (16a) ersichtlich, nimmt die Durchlässigkeit $g(\xi)$ (für genügend große l) mit abnehmenden ξ sehr rasch ab, so daß nur diejenigen Elektronen, deren ξ-Komponente der Maximalgeschwindigkeit ξ_i nahekommt, einen merklichen Beitrag zum Gesamtstrom liefern. Daher wird es erlaubt sein, in dem mit ξ langsam veränderlichen Faktor ϱ V durch V_i zu ersetzen. Dann sind a und b in (16b) als konstant anzusehen.

b) Wir berücksichtigen jetzt den Einfluß des Feldes zwischen den Metallen, beschränken uns dabei aber auf die Verallgemeinerung der asymptotischen Formel (16a). Da das Potentialgefälle innerhalb der Kontaktstelle von den charakteristischen Konstanten V_a und V_i beider Metalle abhängt, so wollen wir im Hinblick auf die folgenden Über-

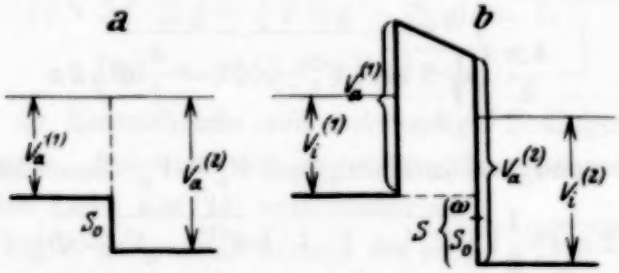


Fig. 2. Schematischer Potentialverlauf an einer Kontaktstelle aus verschiedenen Metallen. a) unmittelbare Berührung. (Es muß V_i statt V_a heißen.) b) mit Zwischenraum.

legungen die Verallgemeinerung gleich für den Elektronenübergang zwischen zwei Metallen mit verschiedenen Werten V_a und V_i vornehmen.

Im Falle verschiedener Metalle wird im allgemeinen auch bei unmittelbarer Berührung ($l = 0$) eine Spannungsdifferenz $S = S_0$ zwischen den Leitern vorhanden sein. Diese ist nach der Fermistatistik gleich der Differenz der V_i:

$$S_0 = V_i^{(2)} - V_i^{(1)} \tag{17}$$

(Fig. 2a). Erst bei Entfernung der Leiter voneinander spielen auch die V_a eine Rolle. Wir denken uns an den äußeren Leiterenden eine Spannung so angelegt, daß das Potential von 1 gegen 2 erhöht wird*.

* Dem Potential geben wir stets das Vorzeichen der potentiellen Energie des Elektrons. Ebenso zählen wir den Elektronenstrom als positiv.

Dann wird sich auch der Spannungsunterschied der Leiter an der Kontaktstelle erhöhen; wir setzen:

$$S = S_0 + \omega \tag{18}$$

(Fig. 2b). Für das Spannungsgefälle Φ innerhalb der Kontaktstelle erhält man:

$$\Phi = S + V_a^{(1)} - V_a^{(2)} = \Sigma + \omega, \tag{19}$$

wobei

$$\Sigma = (V_a^{(1)} - V_i^{(1)}) - (V_a^{(2)} - V_i^{(2)}) = R_1 - R_2 \tag{20}$$

die „Voltadifferenz" und

$$R_1 = V_a^{(1)} - V_i^{(1)}, \quad R_2 = V_a^{(2)} - V_i^{(2)} \tag{21}$$

die „Richardsonkonstanten" der Metalle 1 und 2 bedeuten. Es ist leicht ersichtlich, daß bei dieser Verallgemeinerung alle Überlegungen des § 1 unverändert bleiben, nur daß an Stelle von ω, § 1, hier S, Gl. (18), zu setzen ist.

Der Einfluß des Gefälles Φ auf $g(\xi)$ kann näherungsweise dadurch berücksichtigt werden, daß man in Gleichung (16a) den Exponenten durch einen Mittelwert

$$-\frac{4\pi}{h}\int_0^l \sqrt{2me\left(V_a^{(1)} - V - \frac{x}{l}\Phi\right)}\,dx \tag{22}$$

ersetzt *. Hier genügt es (ω klein gegen $V_a - V_i$) diesen Mittelwert durch

$$\left.\begin{aligned} &-\frac{4\pi}{h} l\sqrt{2me}\cdot\frac{1}{2}\left(\sqrt{V_a^{(1)} - V} + \sqrt{V_a^{(1)} - V - \Phi}\right) \\ &= -\frac{4\pi}{h} l\sqrt{2me}\left\{\frac{1}{2}\left(\sqrt{V_a^{(1)} - V} + \sqrt{V_a^{(1)} - V - \Sigma}\right)\right. \\ &\qquad\left. - \frac{1}{4}\frac{\omega}{\sqrt{V_a^{(1)} - V - \Sigma}} + \cdots\right\} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

zu ersetzen. Für $V = V_i$ ergibt (16a) mit Rücksicht auf (20) und (21):

$$g(V_i) = \frac{16}{\varrho}\exp\left|-\frac{4\pi}{h} l\sqrt{2me}\left(\frac{\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2}}{2} - \frac{1}{4}\frac{\omega}{\sqrt{R_2}} + \cdots\right)\right| \tag{23a}$$

Ferner möge in ϱ, Gl. (16b), S durch S_0 ersetzt werden.

§ 3. Um einen Einblick in die größenordnungsmäßigen Verhältnisse der Gleichungen (11) bis (13) zu gewinnen, nehmen wir folgende weitgehende Vereinfachung vor. Wir denken uns bei dieser elementaren

* Vgl. z. B. C. Eckart, Phys. Rev. **35**, 1303, 1930.

Überlegung statt der feldlosen kugelsymmetrischen Geschwindigkeitsverteilung je $N/6$ Elektronen nach den 6 Koordinaten-Richtungen (positive und negative Richtungen einzeln gezählt) mit der Grenzgeschwindigkeit v_0 bewegt, wobei N durch Gleichung (1) bestimmt sein möge. Daß wir als „Mittelwert" $v_0 = \xi_i$ einsetzen, kann damit gerechtfertigt werden, daß $g(\xi)$ für $\xi = \xi_i$ seinen absolut größten Wert erreicht und, sobald l wenige Angströmeinheiten beträgt, mit kleiner werdendem ξ rasch abnimmt. Der Einfachheit halber setzen wir gleiche Metalle 1 und 2 voraus und sehen vom Paulischen Prinzip ganz ab. Unter der Einwirkung eines Potentialgefälles längs der x-Achse tritt eine Verschiebung dieser Geschwindigkeitsverteilung derart ein, daß sich etwa $N/6 + n/2$ Elektronen in der positiven, $N/6 - n/2$ Elektronen in der negativen x-Richtung mit der (unveränderten) Geschwindigkeit ξ_i bewegen. Die Stromdichte J ist dann gleich $e\,n\,\xi_i$ und daher $n = \dfrac{J}{e\,\xi_i}$. Die Gleichung (11) entsprechende Bedingung lautet dann (I Gesamtstrom):

$$\tfrac{1}{6}\,e\,N\,Q\,\xi_i\,\{g(\xi_i) - g(\sqrt{\xi_i^2 - \mu^2})\} + \tfrac{1}{2}\,I\,\{g(\xi_i) + g(\sqrt{\xi_i^2 - \mu^2})\} = I \quad (24)$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{1}{6}\,e\,N\,Q\,\xi_i\,\Delta g + \tfrac{1}{2}\,I\,(2g - \Delta g) &= I, \\ \Delta g &= g(\xi_i) - g(\sqrt{\xi_i^2 - \mu^2}). \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Man liest nun als hinreichende und notwendige Bedingung dafür, daß der I proportionale „Zusatzstrom" gegenüber dem Gesamtstrom I vernachlässigt werden kann, aus (24) unmittelbar ab: $g(\xi_i) \ll 1$. In Fig. 3 ist g als Funktion des Abstandes l für $V_a = 15$ Volt, $V_i = 10$ Volt wiedergegeben; dies entspricht $\xi_i = 1{,}9 \cdot 10^8\,\mathrm{cm\,sec^{-1}}$. Man ersieht hieraus, daß die Bedingung $g(\xi_i) \ll 1$ jedenfalls für $l > 3$ Å erfüllt ist. (ω ändert die Größenordnung von g nicht ab, daher wurde $\omega = 0$ gesetzt.) Wir beschränken uns im folgenden somit auf das Gebiet $l > 3$ Å und werden zeigen, daß wir trotz dieser Beschränkung den Verlauf der Stromstärke I als Funktion von l praktisch vollständig beherrschen. Wir entnehmen aus Fig. 3 zunächst noch, daß wir in dem uns interessierenden Gebiet die exaktere Durchlässigkeitsformel, Gl. (16), durch die Exponentialfunktion, Gl. (16 a), ohne merkliche Vernachlässigung ersetzen dürfen.

Fig. 3.
Durchlässigkeitskoeffizient g als Funktion des Abstands.

Wir legen, woran wir auch im weiteren festhalten wollen, die frei verfügbaren Konstanten in folgender Weise fest:

$$V_a = 15\,\text{Volt}, \quad V_i = 10\,\text{Volt}; \quad R = 1\,\text{Ohm}, \quad Q = 0{,}01\,\text{cm}^2\text{*}.$$

Da wir nur den Fall kleiner angelegter Spannungen diskutieren werden (vgl. § 5), so setzen wir $P = 1$ Volt (also $\omega \leqq 1$ Volt). Nach (1) und (3) ist mit V_i auch $N = 1{,}45 \cdot 10^{23}\,\text{cm}^{-3}$ festgelegt. Nach (16a) ist ferner:

$$\left.\begin{aligned} g(\xi_i) = \frac{16}{\varrho} \cdot e^{-\alpha\sqrt{R}\cdot l}, \quad g\left(\sqrt{\xi_i^2 - \mu^2}\right) = \frac{16}{\varrho} \cdot e^{-\alpha\sqrt{R'}\,l}, \\ \alpha = 17{,}8 \cdot 10^8, \quad R = V_a - V_i, \quad R' = V_a - V_i + \omega, \\ \sqrt{R'} - \sqrt{R} = \frac{1}{2}\frac{\omega}{\sqrt{R}} + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (26\text{a})$$

und folglich für $\alpha\left(\sqrt{R'} - \sqrt{R}\right) l \ll 1$:

$$\left.\begin{aligned} \Delta g &= \frac{16}{\varrho}\left(e^{-\alpha\sqrt{R}\,l} - e^{-\alpha\sqrt{R'}\,l}\right) \\ &= \frac{16}{\varrho}\alpha\left(\sqrt{R'} - \sqrt{R}\right) l \cdot e^{-\alpha\sqrt{R}\,l} = \frac{8}{\varrho} \cdot \frac{\alpha\omega}{\sqrt{R}} \cdot l \cdot e^{-\alpha\sqrt{R}\,l}. \end{aligned}\right\} \quad (26\text{b})$$

Wir bauen nunmehr die Stromabstandskurve von großen l-Werten her auf: 1. für genügend große l ist jedenfalls $g\left(\sqrt{\xi_i^2 - \mu^2}\right) \ll g(\xi_i)$ und daher $\Delta g \simeq g(\xi_i)$. Gleichung (24) wird somit:

$$I = \frac{1}{6} \cdot e N Q \xi_i \frac{16}{\varrho} \cdot e^{-\alpha\sqrt{R}\,l}, \quad (27\text{a})$$

2. betrachten wir den Fall, daß wir Δg gemäß (26b) entwickeln dürfen. Dann nimmt Gleichung (24) unter Berücksichtigung von (13) die Form an:

$$P - \omega = C \cdot \omega\, l\, e^{-\alpha\sqrt{R}\,l},$$

wobei

$$C = \frac{4}{3\varrho} e N Q W \xi_i \frac{\alpha}{\sqrt{R}}, \quad (28)$$

und folglich:

$$I = \frac{P - \omega}{W} = \frac{P}{W} \cdot \frac{1}{\frac{1}{Cl} \cdot e^{-\alpha\sqrt{R}\,l} + 1}. \quad (27\text{b})$$

Der Gesamtverlauf der Stromabstandskurve wird durch Fig. 4 wiedergegeben und ist ähnlich demjenigen des „Fermischen Verteilungsgesetzes". Für ihn ist (von großen l-Werten her beurteilt) der rasche

* Der Übersichtlichkeit halber geben wir die speziellen Zahlenwerte in praktischen Einheiten an, während in den Gleichungen durchweg elektrostatische Einheiten benutzt sind.

Anstieg des Stromes zu seinem Maximalwert $I_0 = P/W$ charakteristisch. Lage und Steilheit des Anstiegs hängen dabei von dem Wert der Konstanten C, Gl. (28), ab. (Mit größer werdendem C verschiebt sich der Anstieg nach größeren l-Werten und die Steilheit nimmt zu.) Bei der angegebenen Wahl der verfügbaren Parameter liegt der Anstieg ($I \simeq I/2$) bei etwa 10 Å. Daß I nach (27 b) für sehr kleine Werte von l wegen des Faktors $1/l$ der Exponentialfunktion wieder auf Null herabsinkt, hat keine Bedeutung, da für $l < 3$ Å Formel (27 b) keine Gültigkeit mehr besitzt. Andererseits kann aber physikalisch kein Zweifel darüber bestehen, daß der Strom auch für $l < 3$ Å praktisch konstant gleich I_0 ist.

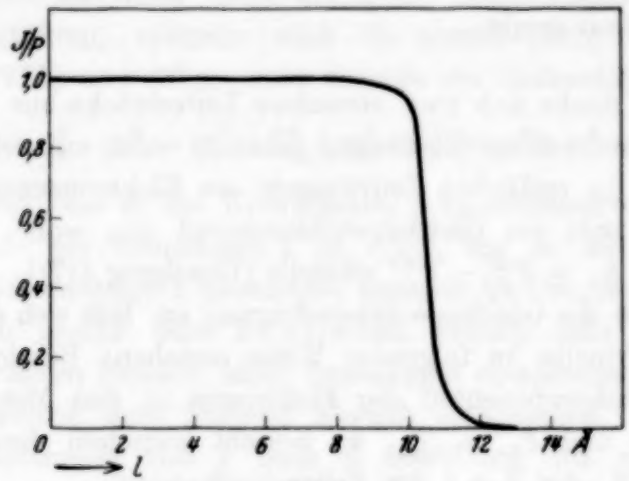


Fig. 4.

Damit ist der Charakter des Stromabstandsgesetzes in seinen wesentlichen Zügen ermittelt *.

In physikalischer Hinsicht scheint es bemerkenswert, daß bis zu einem Abstand von ungefähr 10 Å der volle Strom bestehen bleibt, während doch der Durchlässigkeitskoeffizient g schon auf etwa 10^{-9} abgeklungen ist. Der Grund hierfür liegt in der Größenordnung von N, die für kleinere Abstände das Entstehen eines merklichen Potentialgefälles zwischen den Leitern verhindert **.

* Daß der Abfall erst bei 10 Å (gegen etwa 2 Å Atomabstand) liegt, rechtfertigt nachträglich die angenommene Schematisierung der Potentialschwelle. Man übersieht leicht, daß eine bessere Näherung für den Potentialverlauf den Abfall nur wenig zu größeren Abständen hin verschieben würde.

** Bezeichnet l_0 den Abstand, in welchem $I = I_0/2$ ist, so besteht zwischen C, Gl. (28), und l_0 der Zusammenhang: $\lg C = a\sqrt{R}\, l_0 - \lg l_0$. Für die Lage von l_0 ist also tatsächlich nur die Größenordnung von C maßgebend; man ersieht auch, daß hierbei eine Veränderung von Q und W nur verhältnismäßig wenig ausmacht.

Die in diesem Paragraphen vorgenommenen Vereinfachungen entsprechen den gaskinetischen Überlegungen, wie sie in der elementaren Gastheorie öfters benutzt werden. Wir dürfen erwarten, daß sich dieselben Züge des Stromabstandsgesetzes auch bei einer exakteren Durchführung der Theorie wiederfinden werden. Wir entnehmen für die weitere Rechnung aus dieser vorläufigen Überlegung insbesondere, daß es, ausgenommen für kleine Abstände ($l < 3$ Å), erlaubt sein wird, den I-proportionalen Zusatzstrom zu vernachlässigen, d. h., daß wir in unseren allgemeinen Formeln (11) und (12) $B = 0$ setzen dürfen. Dadurch vereinfacht sich das allgemeine Problem wesentlich. Wir werden nunmehr zeigen, daß sich bei Berücksichtigung des Paulischen Prinzips eine weitere Reduktion ergibt.

§ 4. Man denke sich zwei stromlose Leiterstücke aus verschiedenen Metallen in unmittelbare Berührung gebracht oder auf solche Abstände genähert, daß (in endlichen Zeiträumen) ein Elektronenaustausch stattfindet. Dann tritt ein Gleichgewichtszustand ein, wobei sich die Potentialdifferenz $S_0 = V_i^{(2)} - V_i^{(1)}$ einstellt [Gleichung (17)]. Daß dies (für $T = 0$) wirklich die Gleichgewichtsbedingung ist, läßt sich auf Grund des Paulischen Prinzips in folgender Weise einsehen: Bezeichnen wir die Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen in den Metallen 1 und 2 mit ξ_1, η_1, ζ_1 und ξ_2, η_2, ζ_2, so besteht zwischen diesen für einen Übergang $1 \to 2$ oder $2 \to 1$ der Zusammenhang:

$$\xi_2^2 = \xi_1^2 + \xi_0^2, \qquad \eta_2 = \eta_1, \qquad \zeta_2 = \zeta_1; \qquad \frac{m}{2}\xi_0^2 = e S_0. \tag{29a}$$

Es wird demnach die Fermische Grenzkugel $\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = \varrho_1^2$ auf die Kugel

$$\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 = \varrho_1^2 + \xi_0^2 = \varrho_2^2 \tag{30}$$

abgebildet, und zwar die Halbkugel $\xi_1 \gtrless 0$ auf die Kugelkalotte $\xi_2 \gtrless \xi_0$. Der so berechnete Kugelradius ϱ_2 ist aber gerade der Grenzkugelradius der Fermischen Verteilung in 2; denn die Gleichung $\xi_0^2 = \varrho_2^2 - \varrho_1^2$ ist nach (29a) und (3) mit Gleichung (17) identisch. Somit wird jeder Punkt der Halbkugel in 1 auf einen inneren Punkt der kugelförmigen Fermischen Verteilung in 2 abgebildet, d. h. ein von 1 nach 2 übergehendes Elektron würde nach den Gesetzen des geometrischen Strahlenganges in eine schon besetzte Quantenzelle gelangen; daher ist nach dem Paulischen Prinzip ein Übergang $1 \to 2$ ausgeschlossen. Das entsprechende gilt für die Über

gänge $2 \to 1$. Wir haben also für $S = S_0$ ($P = 0$, $\omega = 0$), vgl. (11), (12) und (13), $f_{12} = f_{21} = 0$ und daher $I = 0$*.

Diese Überlegung ist nunmehr auf den allgemeinen Fall $S = S_0 + \omega$ auszudehnen [Gl. (18)]. An Stelle von (29a) tritt

$$\left.\begin{aligned} \xi_2^2 &= \xi_1^2 + \xi_0^2 + \mu^2, \quad \eta_2 = \eta_1, \quad \zeta_2 = \zeta_1, \\ e\,S &= e\,(S_0 + \omega) = \frac{m}{2}\,(\xi_0^2 + \mu^2). \end{aligned}\right\} \tag{29b}$$

Die Gleichungen der Fermischen Grenzkugeln in 1 und 2:

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = \varrho_1^2 \text{ und } \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 = \varrho_2^2 \tag{31a, b}$$

lassen sich jetzt natürlich nicht durch die Transformationen (29b) ineinander überführen, vielmehr sind die gemäß (29b) transformierten Gleichungen (31b) und (31a) (man beachte die Reihenfolge):

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 = \varrho_1^2 - \mu^2 = \varrho_1'^2; \quad \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 = \varrho_2^2 + \mu^2 = \varrho_2'^2. \tag{32a, b}$$

Ersichtlich liegt die in die Koordinaten 1 transformierte Grenzkugel 2 ganz innerhalb der Grenzkugel 1 ($\varrho_1' < \varrho_1$), die in die Koordinaten 2 transformierte Grenzkugel 1 umschließt dagegen die Grenzkugel 2 ($\varrho_2' > \varrho_2$). Daher können gemäß dem Paulischen Prinzip (alle Quantenzellen, welche dem inneren Bereich einer Grenzkugel entsprechen, sind besetzt, alle Zellen, welche dem äußeren Bereich entsprechen, unbesetzt) nur diejenigen Elektronen von 1 nach 2 übergehen, für welche der Geschwindigkeitsvektor in die Kugelschale mit den Radien ϱ_1' und ϱ_1 fällt und $\xi_1 > 0$ ist; denn nur diese Elektronen gelangen in 2 in den unbesetzten Bereich zwischen den Radien ϱ_2 und ϱ_2'. Daher ist bei der Berechnung des Stromintegrals J_{12}, Gleichung (7), nur über den Kugelbereich zwischen ϱ_1' und ϱ_1 zu integrieren. Bezeichnen wir den zu einem ξ_1-Wert gehörigen Kugelquerschnitt $\pi\,(\varrho_1^2 - \xi_1^2)$ der Grenzkugel ϱ_1 (Integration über η, ζ) mit F, so wird

$$F \cdot f_{12} = \begin{cases} \pi\,(\varrho_1^2 - \xi_1^2) & \text{für } \varrho_1' \leqq \xi_1 \leqq \varrho_1, \\ \pi\,\mu^2 & \text{für } 0 \leqq \xi_1 \leqq \varrho_1'. \end{cases} \tag{33}$$

Andererseits ist $f_{21} = 0$ und daher auch $I_{21} = 0$; denn es kann kein Elektron von 2 nach 1 gelangen, weil die transformierte Grenzkugel 2 schon ganz innerhalb der Grenzkugel 1 liegt. Der ursprünglich

* Die explizite Heranziehung des Pauliprinzips ist keine neue Annahme, da sich Pauliprinzip und Fermistatistik gegenseitig bedingen. In der klassischen Statistik gilt für das Gleichgewicht dieselbe Beziehung (17), wenn $V_i = k\,T \log N$ gesetzt wird. (Vgl. Lorentz, Kinetische Probleme, S. 122.)

formal eingeführte „Rückstrom" verschwindet also ganz allgemein aus unseren Formeln. Wir erhalten, vgl. (7), (11), (12) und (33):

$$I_+ = I_{12} = 2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 Q\left\{\mu^2\int_0^{\varrho_1'}\xi_1 g(\xi_1)_{S_0+\omega}\,d\xi_1 + \int_{\varrho_1'}^{\varrho_1}(\varrho_1^2-\xi_1^2)\,\xi_1 g(\xi_1)_{S_0+\omega}\,d\xi_1.\right\} \tag{34a}$$

Das Zeichen I_+ deutet ebenso wie der Index von $g(\xi_1)$ darauf hin, daß ω positiv angenommen ist. Eine entsprechende Überlegung ergibt für negative Werte von ω (P negativ, Schwelle $S_0 - |\omega|$):

$$I_- = -I_{21} = 2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 Q\left\{\mu^2\int_{\sqrt{\xi_0^2-\mu^2}}^{\varrho_2'}\xi_2 g(\sqrt{\xi_2^2-\xi_0^2+\mu^2})_{S_0-|\omega|}\,d\xi_2 + \int_{\varrho_2'}^{\varrho_2}(\varrho_2^2-\xi_2^2)\,\xi_2 g(\sqrt{\xi_2^2-\xi_0^2+\mu^2})_{S_0-|\omega|}\,d\xi_2\right\}. \tag{34b}$$

Dabei ist nach (23a):

$$g(\xi)_{S_0+\omega} = \frac{16}{\varrho}\,exp\left\{-\frac{\alpha l}{2}\left(\sqrt{V_a^{(1)}-\sigma\xi^2}+\sqrt{V_a^{(1)}-\Sigma-\sigma\xi^2}-\frac{1}{2}\frac{\omega}{\sqrt{V_a^{(1)}-\Sigma-\sigma\xi^2}}\right)\right\} \tag{35a}$$

$$g(\sqrt{\xi^2-\xi_0^2+\mu^2})_{S_0-|\omega|} = \frac{16}{\varrho}\,exp\left\{-\frac{\alpha l}{2}\left(\sqrt{V_a^{(1)}-\sigma(\xi^2-\xi_0^2+\mu^2)} + \sqrt{V_a^{(1)}-\Sigma-\sigma(\xi^2-\xi_0^2+\mu^2)} - \frac{1}{2}\frac{\omega}{\sqrt{V_a^{(1)}-\Sigma-\sigma(\xi^2-\xi_0^2+\mu^2)}}\right)\right\}, \tag{35b}$$

$$\sigma\mu^2 = |\omega|, \quad \sigma = \frac{m}{2e}. \tag{36}$$

§ 5. Bei der Diskussion der Formeln (34a) und (34b) interessiert uns sowohl die Abhängigkeit der Stromstärke I von l bei festgehaltenem P (Stromabstandscharakteristik) als auch ihre Abhängigkeit von P bei festgehaltenem l (Stromspannungscharakteristik). Für kleine Spannungen ($P < R$) können wir, da jedenfalls $\omega < P$ ist, die Integrale nach ω entwickeln; wir führen die Entwicklung bis zum quadratischen Glied durch. Zu diesem Zwecke machen wir von der Eigenschaft des Integranden Gebrauch, erhebliche Werte nur anzunehmen, wenn die Integrationsvariable den Grenzen ϱ_1 bzw. ϱ_2 nahekommt. Wir führen daher als neue Variablen $\eta_1 = \varrho_1 - \xi_1$ und $\eta_2 = \varrho_2 - \xi_2$ ein, substituieren also in (34a) und (34b):

$$\left.\begin{aligned}&\xi_1 = \varrho_1 - \eta_1, \quad \xi_1(\varrho_1^2-\xi_1^2) = (\varrho_1-\eta_1)(2\varrho_1-\eta_1)\eta_1 = 2\varrho_1^2\eta_1 + \cdots\\ &\xi_2 = \varrho_2 - \eta_2, \quad \xi_2(\varrho_2^2-\xi_2^2) = 2\varrho_2^2\eta_2 + \cdots\end{aligned}\right\} \tag{37}$$

und erhalten:

$$I_+ = 2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 Q\left\{\int_0^{\varrho_1-\varrho_1'} 2\varrho_1^2\eta_1 g(\varrho_1-\eta_1)s_{0+\omega}\,d\eta_1 + \mu^2\int_{\varrho_1-\varrho_1'}^{\varrho_1}(\varrho_1-\eta_1)g(\varrho_1-\eta_1)s_{0+\omega}\,d\eta_1+\cdots\right\} \quad (38\,a)$$

$$I_- = 2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 Q\left\{\int_0^{\varrho_2'-\varrho_2} 2\varrho_2^2\,\eta_2\, g\,(\sqrt{(\varrho_2-\eta_2)^2-\xi_0^2+\mu^2})s_{0-|\omega|}\,d\eta_2 + \mu^2\int_{\varrho_2'-\varrho_2}^{\varrho_2-\sqrt{\xi_0^2-\mu^2}}(\varrho_2-\eta_2)\,g\,(\sqrt{\cdots})s_{0-|\omega|}\,d\eta_2+\cdots\right\}. \quad (38\,b)$$

Die höheren Potenzen von η in (37) würden erst einen Beitrag zum Gliede mit ω^3 liefern und bleiben daher unberücksichtigt. Entwickelt man den Exponenten der g-Formeln (35 a) und (35 b) bis zu den in η und ω linearen Gliedern, so erhält man unter Berücksichtigung der Relationen (20), (21) und (36) sowie

$$\sigma\,\xi_0^2 = S_0,\quad \sigma\,\varrho_1^2 = V_i^{(1)},\quad \sigma\,\varrho_2^2 = V_i^{(2)} \quad (39)$$

nach einfacher Rechnung (im folgenden verstehen wir unter ω und P immer $|\omega|$ und $|P|$, da die Richtung des Stromes schon durch den Index von I gekennzeichnet wird):

$$\left.\begin{aligned} g(\varrho_1-\eta_1)s_{0+\omega} &= \frac{16}{\varrho}\,exp\,\{-\alpha\,l[\varphi_1(\omega)+\eta_1\,\varphi_2(\omega)]\}\\ g(\sqrt{(\varrho_2-\eta_2)^2-\xi_0^2+\mu^2})s_{0-|\omega|} &= \frac{16}{\varrho}\,exp\,\{-\alpha\,l[\psi_1(\omega)+\eta_2\,\psi_2(\omega)]\}\\ \varphi_1(\omega) &= \tfrac{1}{2}(\sqrt{R_1}+\sqrt{R_2})-\frac{\omega}{4\sqrt{R_2}},\quad \varphi_2(\omega)=\sigma\varrho_1\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{R_1}}+\frac{1}{\sqrt{R_2}}\right)+\frac{1}{2}\frac{\omega}{\sqrt{R_2^3}}\right]\\ \psi_1(\omega) &= \tfrac{1}{2}(\sqrt{R_1}+\sqrt{R_2})-\frac{\omega}{4\sqrt{R_1}},\quad \psi_2(\omega)=\sigma\varrho_2\left[\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{R_1}}+\frac{1}{\sqrt{R_2}}\right)+\frac{1}{2}\frac{\omega}{\sqrt{R_1^3}}\right] \end{aligned}\right\}. \quad (40)$$

Da die Ausdrücke ψ aus den entsprechenden Ausdrücken φ durch Vertauschung aller vorkommenden Indizes 1 und 2 hervorgehen, und die Integrale I_+ und I_- sonst gleich gebaut sind, so genügt es, allein die I_+ weiter ins Auge zu fassen und schließlich durch Vertauschung der Indizes zu I_- überzugehen. Setzt man (40) in (38 a) und (38 b) ein, so entstehen Integralausdrücke, welche sich elementar ausrechnen lassen. Da g mit wachsendem η exponentiell abnimmt, so bedeutet es im allgemeinen (nicht sehr kleines l) einen äußerst geringen Fehler, wenn

wir dabei die obere Grenze des zweiten Integrals durch ∞ ersetzen. Entwickelt man die Integrationsgrenze

$$\varrho_1 - \varrho_1' = \varrho_1 - \sqrt{\varrho_1^2 - \mu^2} = \frac{1}{2}\frac{\mu^2}{\varrho_1} + \cdots = \frac{1}{2}\frac{\omega}{\sigma\varrho_1} + \cdots$$

und setzt man

$$\left.\begin{aligned} x &= \alpha l \varphi_2(\omega)(\varrho_1 - \varrho_1') = \frac{1}{4}\alpha l\omega \left[\left(\frac{1}{\sqrt{R_1}} + \frac{1}{\sqrt{R_2}}\right) + \frac{1}{2}\frac{\omega}{\sqrt{R_2^3}}\right] \\ y &= \alpha l \varphi_2(\omega)\varrho_1 = \frac{1}{2}\alpha l V_i^{(1)}\left[\left(\frac{1}{\sqrt{R_1}} + \frac{1}{\sqrt{R_2}}\right) + \frac{1}{2}\frac{\omega}{\sqrt{R_2^3}}\right] \end{aligned}\right\}, \quad (41)$$

so wird (38a):

$$I_+ = 2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 Q \cdot \frac{16}{\varrho}\frac{e^{-\alpha l \varphi_1(\omega)}}{(\alpha l \varphi_2(\omega))^2}\{2\varrho_1^2[1-(1+x)e^{-x}] + \mu^2[y-(x+1)]e^{-x}\}.$$

Da x eine kleine Größe ist, läßt sich die geschweifte Klammer schreiben:

$$2\varrho_1^2 x^2 + \mu^2[y(1-x)-1]$$

oder nach Potenzen von ω geordnet, vgl. (41):

$$\frac{\omega}{\sigma}\left\{\frac{1}{2}\alpha l V_i^{(1)}\left(\frac{1}{\sqrt{R_1}} + \frac{1}{\sqrt{R_2}}\right) - 1\right\} + \frac{\omega^2}{\sigma}\alpha l \frac{V_i^{(1)}}{4\sqrt{R_2^3}} + \cdots$$

Setzt man dies ein und entwickelt ebenso den vor der geschweiften Klammer stehenden Ausdruck nach ω, so fällt $V_i^{(1)}$ (bzw. $V_i^{(2)}$) ganz heraus und es ergibt sich schließlich für I_+ und I_-:

$$I_\pm = a\frac{\sqrt{R_1 R_2}}{\sqrt{R_1}+\sqrt{R_2}}\cdot\frac{1}{l}\cdot e^{-\frac{\alpha l}{2}(\sqrt{R_1}+\sqrt{R_2})}(\omega + b_\pm\omega^2 + \cdots), \quad (42)$$

wobei

$$a = 2\pi e\left(\frac{m}{h}\right)^3 Q\cdot\frac{16}{\varrho}\cdot\frac{2}{\alpha\sigma^2} = 15{,}8\cdot 10^{16}\cdot\frac{Q}{\varrho} \quad (43a)$$

$$\left.\begin{aligned} b_+ &= \frac{1}{4}\alpha l\frac{1}{\sqrt{R_2}} - \frac{1}{2}\frac{1}{R_2\left(1+\sqrt{\frac{R_2}{R_1}}\right)}, \\ b_- &= \frac{1}{4}\alpha l\frac{1}{\sqrt{R_1}} - \frac{1}{2}\frac{1}{R_1\left(1+\sqrt{\frac{R_1}{R_2}}\right)}. \end{aligned}\right\} \quad (43b)$$

Damit ist I als Funktion von ω und mithin auch als Funktion von P bestimmt. Schreiben wir (42) in der Form

$$I_\pm = A(\omega + b_\pm\omega^2 + \cdots), \quad (42a)$$

so folgt hieraus

$$\omega = \frac{1}{A}\left(I_{\pm} - \frac{b_{\pm}}{A} I_{\pm}^2 + \cdots\right).$$

Eliminiert man hierin ω mittels (13) und entwickelt nach P, so erhält man:

$$I_{\pm} = \frac{1}{W + W'}\left(P + b_{\pm}\frac{W'^2}{(W+W')^2} P^2 + \cdots\right); \tag{44}$$

dabei ist

$$W' = \frac{1}{A} = \frac{1}{a}\frac{\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2}}{\sqrt{R_1 R_2}}\, l \cdot e^{\frac{a\,l}{2}(\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2})} \tag{45}$$

gesetzt. Gleichung (44) ist die Stromspannungscharakteristik des Stromkreises und W' stellt offenbar den Widerstand der Kontaktstelle für sehr kleine Spannungen dar. Für diese nähert sich I/P dem Grenzwert:

$$\frac{I}{P} = \frac{1}{W + W'}. \tag{44a}$$

Dies entspricht den Gln. (27) unserer groben Abschätzung. Kurve I der Fig. 5 stellt I/P als Funktion des Abstandes, mit den gleichen Daten wie oben, dar. Der Hauptabfall liegt also zwischen 7 und 10 Å; von da ab fällt der Strom sehr schnell (etwa eine Zehnerpotenz pro Å) bis zu unmeßbar kleinen Werten ab. Zugleich entnimmt man aus den Gln. (43a), (44a) und (45), daß Verkleinerung von WQ und Vergrößerung von R_1 bzw. R_2 den Abfall zu kleineren Abständen hin verrücken. Um den Einfluß des quadratischen Gliedes zu sehen, zeichnen wir I/P nach Gleichung (44) für 2 Volt in Fig. 5 als Kurve II ein. Die Abweichung, die im ganzen noch nicht sehr erheblich ist*, äußert sich in einem Anwachsen des Stromes, also in einem Abfalle des Widerstandes der Kontaktstelle. Halten wir in Fig. 5 einen bestimmten Abstand fest, so entnehmen wir, daß bei kleinen Spannungen der Strom zunächst proportional der Spannung zunimmt, um dann rascher anzuwachsen**.

---

* Kurve II weicht stärker von der Grenzkurve (Limes $P = 0$) ab, als sie es nach Gl. (42) und (13) tun würde; denn die Umentwicklung in Gl. (42a) hat eine Einschränkung des Gültigkeitsbereiches von Formel (42a) zur Folge, die sich schon bei $P \simeq 1$ Volt bemerkbar macht.

** Als Hauptunterschied fällt bei (44a) gegenüber (27b) auf, daß hier der Faktor der Exponentialfunktion im Nenner l direkt, dort aber umgekehrt proportional ist. Daher ist A, Gl. (44) (von der Exponentialfunktion abgesehen), nicht mit C, Gl. (28), sondern mit Cl^2 zu vergleichen. Führt man die numerische Rechnung durch, so ergibt sich in der Tat für den Fall, daß l einige Å beträgt, größenordnungsmäßige Übereinstimmung; daher erfolgt der rasche Abfall der Kurve ungefähr in gleichem Abstand wie nach der vorläufigen Formel.

Bei Aufstellung der Stromspannungscharakteristik gehen wir direkt von Gl. (42) und (13) aus. Es gehört (bei festgehaltenem l) zu jedem Wert von ω ein Wertepaar I und P; die so erhaltene Stromspannungskurve gilt nach den Voraussetzungen bis höchstens 5 Volt. Bei höheren Spannungen ist die Vereinfachung der Potentialschwelle, die wir dadurch vorgenommen haben, daß wir den Potentialverlauf zwischen den Leitern durch einen

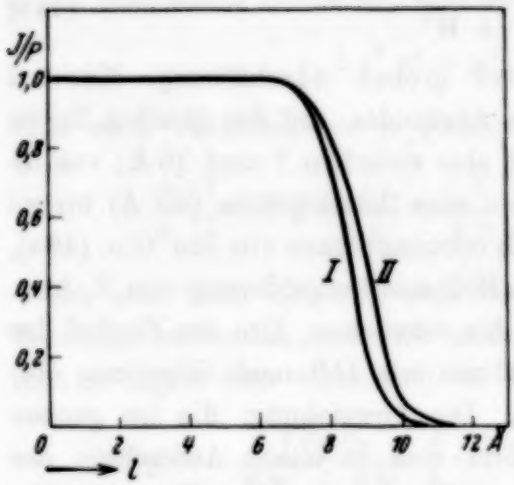


Fig. 5. Strom-Abstandscharakteristik.
I für sehr kleine Spannungen, II für 2 Volt.

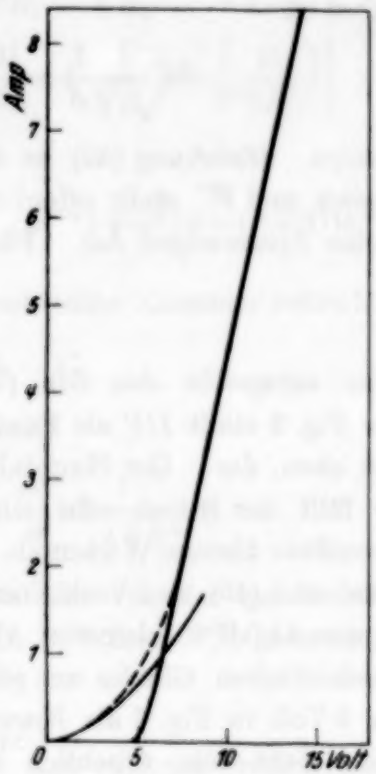


Fig. 6.
Strom-Spannungscharakteristik.

Mittelwert des Potentials ersetzt haben, nicht mehr zulässig; vielmehr können wir den Potentialverlauf dann so idealisieren, daß wir für die Berechnung des Elektronenübergangs das an das Metall mit höherem Potential anschließende Feld ins Unendliche fortgesetzt denken. Es handelt sich dann um den von Nordheim und Fowler* diskutierten Fall. Diese Autoren haben gezeigt, daß ein Strom resultiert:

$$I = 6{,}2 \cdot 10^6 \cdot Q \frac{V_i^{1/2}}{V_a \cdot R^{1/2}} \cdot F^2 \cdot e^{-2{,}1 \cdot 10^8 R^{3/2}/F} \qquad (46)$$

(F elektrische Feldstärke). Setzen wir darin (bei gleichen Metallen) $F = \omega/l$ und berücksichtigen wir, daß $P = \omega + I/W$, so können

* R. H. Fowler u. L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 173, 1928.

wir bei gegebenem Abstand die Stromspannungskurve aufzeichnen. In Fig. 6 sind demnach die Stromspannungskurven für $l = 10$ Å, $V_a = 15$ Volt, $V_i = 10$ Volt, $W = 1$ Ohm gemäß den Gln. (42) und (13) einerseits und nach der Nordheim-Fowlerschen Beziehung andrerseits aufgetragen. Die berechneten Kurven, über ihren Gültigkeitsbereich hinaus gezeichnet, schneiden sich. Der wahre Stromverlauf würde sich asymptotisch den beiden berechneten Kurven anschließen (in unserer Figur gestrichelt gezeichnet).

Bei verschiedenen Metallen unterscheiden sich I_+ und I_- erst im quadratischen Glied; die Stromspannungscharakteristik geht also ohne Knick, aber nicht analytisch durch den Nullpunkt. Der Unterschied ist aber zu klein, um eine Deutung der Detektorwirkung, die sich schon bei sehr kleinen angelegten Spannungen bemerkbar macht, zu gewinnen. Es ist nämlich nach (42) und (43b)

$$\frac{I_+}{I_-} - 1 < b\omega, \quad b < \frac{1}{4}\alpha l \frac{1}{\sqrt{R}},$$

und da l für merkliche Ströme sicher unter 20 Å bleibt, ergibt sich $b < 89/\sqrt{R}$. Mit $R = 5$ Volt und $\omega = 0{,}1$ Volt wird $b\omega < 0{,}2$, also ein Unterschied von I_+ und I_- von weniger als 20%. Wir möchten hieraus den Schluß ziehen, daß die Gleichrichterwirkung entweder in der Gitterstruktur der als Detektoren dienenden Leiter seinen Ursprung hat, und daher auf der Grundlage einer Theorie, welche von allen Struktureigenschaften der Metalle absieht, überhaupt nicht zu erklären ist; dies ist in Übereinstimmung mit Versuchen von Trey*, welche zeigten, daß Pb S seine Detektoreigenschaft verliert, sobald man die Gitterstruktur durch Druck zerstört, und sie bei Rekristallisation regelmäßig wiedergewinnt, — oder aber, daß wenigstens einer der beiden Leiter einer Gleichrichterzelle nicht als metallischer Leiter aufgefaßt werden darf. —

§ 6. Wir prüfen zum Schluß den Einfluß der Temperatur auf den Stromübergang zwischen metallischen Leitern. Wir können uns die Geschwindigkeits- (bzw. Impuls-)Verteilung in den Metallen bei gewöhnlichen Temperaturen (T etwa 300° K) in der Weise schematisiert denken, daß die homogene Verteilung im Innern der Grenzkugel nicht modifiziert ist, außerhalb der Grenzkugel aber eine Maxwellsche Verteilung besteht. Die Verteilungsfunktion für die ξ-Komponenten ist dann für $\xi < \xi_i$**:

$$f(\xi) = \frac{2\pi k T}{m}\left(\frac{m}{h}\right)^3 e^{+\frac{W_i}{kT}} \cdot e^{-\frac{m}{2kT}\xi^2} \quad (W_i = eV_i). \tag{47}$$

* Trey, Naturwissensch. **18**, 1099, 1930.
** Vgl. A. Sommerfeld, l. c.

Daher wird der temperaturabhängige zusätzliche Stromanteil $Q \cdot \Delta J_{12}$, welcher der Maxwellschen Verteilung entspricht:

$$\left.\begin{aligned} Q \cdot \Delta J_{12} &= eQC_1 \int_{\xi_i^{(1)}}^{\infty} \xi_1 e^{-\frac{m}{2kT}\xi_1^2} g(\xi_1)\, d\xi_1, \\ C_1 &= \frac{2\pi kT}{m}\left(\frac{m}{h}\right)^3 e^{+\frac{W_i}{kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

Da für gewöhnliche Temperaturen $g(\xi)$ gegenüber $e^{-\frac{m}{2kT}\xi^2}$ als langsam veränderlich angenommen werden darf, so können wir ohne merklichen Fehler $g(\xi)$ durch $g(\xi_i)$ ersetzen und erhalten

$$Q \cdot \Delta J_{12} = eQC_1 \cdot g(\xi_i^{(1)}) \frac{kT}{m} \cdot e^{-\frac{W_i^{(1)}}{kT}} = 2\pi eQ\left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 g(\xi_i^{(1)}). \tag{49}$$

In entsprechender Weise ergibt sich als zusätzlicher Stromanteil des Rückstromes $Q\,\Delta J_{21}$

$$\left.\begin{aligned} Q\,\Delta J_{21} &= eQC_2 \int_{\xi_i^{(2)}}^{\infty} \xi_2 e^{-\frac{m}{2kT}\xi_2^2} g(\xi_1)\, d\xi_2, \\ C_2 &= \frac{2\pi kT}{m}\left(\frac{m}{h}\right)^3 e^{+\frac{W_i^{(2)}}{kT}}. \end{aligned}\right\} \tag{48a}$$

Berücksichtigt man die Transformationsgleichungen (29 b) sowie (17), so ergibt sich in gleicher Näherung wie oben:

$$\left.\begin{aligned} Q\,\Delta J_{21} &= eQC_2 \cdot e^{-\frac{m}{2kT}(\xi_0^2+\mu^2)} \int_{\sqrt{\xi_i^{(1)2}-\mu^2}}^{\infty} \xi_1 e^{-\frac{m}{2kT}\xi_1^2} g(\xi_1)\, d\xi_1, \\ &= 2\pi eQ\left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 g\left(\sqrt{\xi_i^{(1)2}-\mu^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{49a}$$

Daher wird der gesamte temperaturabhängige Stromanteil:

$$\begin{aligned} Q\,\Delta J &= Q\,(\Delta J_{12} - \Delta J_{21}) \\ &= 2\pi eQ\left(\frac{kT}{m}\right)^2 \left(\frac{m}{h}\right)^3 \left\{g(\xi_i^{(1)}) - g\left(\sqrt{\xi_i^{(1)2}-\mu^2}\right)\right\}. \end{aligned} \tag{50}$$

Von einer expliziten Berücksichtigung des Paulischen Prinzips dürfen wir hierbei absehen, da die Verteilungsdichte im Phasenraum für das Maxwellsche Gebiet sehr gering ist. Setzt man in Gl. (50) die numerischen Daten ein, so ergibt sich, daß bei $T = 300^0$ K dieser Stromanteil noch keine Rolle spielt.

Stuttgart, Physikal. Inst. u. Inst. f. theor. Phys. d. Techn. Hochschule.

Der Mechanismus des „elektrischen" Durchschlages in festen Isolatoren. II.

Von **A. v. Hippel** in Göttingen.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1931.)

In der ersten Mitteilung war die *Elektronennatur* des „elektrischen" Durchschlages festgestellt worden. Die hier vorgelegte Untersuchung beschäftigt sich mit der *Richtungsorientierung der Entladungsbahnen in Kristallen.* Die *Elektronenwege im Kristall* werden mittels des früher beschriebenen Verfahrens *direkt räumlich sichtbar gemacht* und durch Bestimmung der Bahnwinkel in das *Gittermodell* der betrachteten Kristallstruktur *eindeutig eingeordnet.* Die Resultate lassen verstehen, nach welchen Gesetzen Elektronen durch ein Kristallgitter wandern und was die Durchbruchsfeldstärke atomphysikalisch bedeutet. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß es sich beim *Leitungsmechanismus des lichtelektrischen Primärstromes* um eine *quantenmechanisch zu deutende Elektronenleitung* handelt. Es wird ferner ein gewisser *Zusammenhang zwischen der mechanischen und der elektrischen Festigkeit von Kristallen* hergestellt.

§ 1. Aus der polaritätsabhängigen Struktur der Entladungsfiguren hatte in der I. Mitteilung* der Schluß gezogen werden können, daß der „elektrische" Durchschlag in festen Isolatoren als *Elektronenstoßprozeß* abläuft. In dieser II. Mitteilung wird diese Auffassung bestätigt und erweitert durch Untersuchungen über die Richtungsorientierung der Entladungsbahnen in Kristallen. Eine einleitende theoretische Überlegung (§ 2) skizziert die *Möglichkeiten*, nach denen ein Elektron bestimmte Richtungen in einer Kristallstruktur als Vorzugsrichtungen wählen könnte, um einem äußeren elektrischen Felde zu folgen. Die anschließende sehr eingehende experimentelle Untersuchung der beiden Kristalle: Steinsalz (§ 3) und Baryt (§ 4), die in ihrer Ionenleitung zwei gegensätzliche Typen repräsentieren, schafft *Gewißheit über die tatsächlichen Verhältnisse.* In einem letzten Paragraphen (§ 5) wird auf Grund dieser Resultate das Bild der Elektronenbewegung in Kristallen genauer gezeichnet. Es läßt sich jetzt neben dem Mechanismus des elektrischen Durchschlags auch die Elektronenleitung im lichtelektrischen Primärstrom und ein gewisser Zusammenhang zwischen mechanischer und elektrischer Festigkeit verstehen. Auch kann man aus dem gewonnenen Bilde ableiten, in welcher Weise die Struktur eines Isolators seine elektrische Festigkeit beeinflussen dürfte.

§ 2. Es sei gegeben ein Ionenkristall in einem homogenen elektrostatischen Felde, dessen Feldstärke klein ist gegenüber den zwischenatomaren Bindungskräften. Gegeben sei ferner im idealen Kristallgitter

* A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **67**, 707, 1931.

ein überschüssiges Elektron, z. B. erzeugt durch Höhenstrahlung bzw. lichtelektrischen Effekt und weit von seinem Mutteratom entfernt oder von außen in den Kristall hineingeschossen. Was wird das Elektron tun unter dem Einfluß des äußeren Feldes und der Gitterstruktur? Nehmen wir den einfachsten Fall: Ein Kristall vom Steinsalztyp bietet dem Elektron *drei elementare Wegrichtungen*, die Würfelkante, Flächendiagonale und Raumdiagonale. Diese sind in ihrer Potentialstruktur stark verschieden, wie der Vergleich von Würfelkante und Flächendiagonale in dem zweidimensionalen Gitterabschnitt Fig. 1 und der schematische Vergleich der Potentialkurven Fig. 2 zeigt, der die unterschiedliche Ionenbesetzung zum

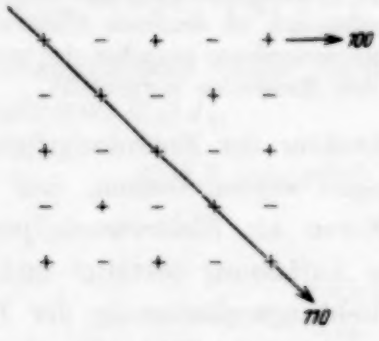


Fig. 1.

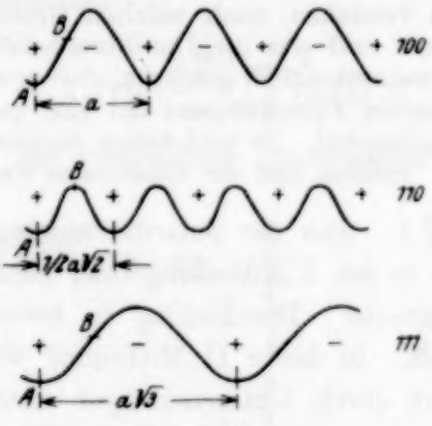


Fig. 2.

Ausdruck bringt*: In der Würfelkante ein ständiger Wechsel des Vorzeichens, mit der Periode a eine jähe Berg- und Talfahrt der Potentialkurve. In der Raumdiagonale dasselbe Bild, jedoch in seiner Steilheit stark gemildert durch Dehnung des Periodenabstandes auf $a\sqrt{3}$. In der Flächendiagonale endlich eine monotone Folge gleichsinniger Ionen im Abstand $\frac{1}{2}\,a\sqrt{2}$, entsprechend aneinandergereiht eine Summe von Potentialsenken; die Höhe der Trennungswände zwischen ihnen bestimmt sich aus dem Durchgriff der negativen Ionenfelder, die den positiven Ionenzug als Einfassung beiderseits begleiten (siehe Fig. 1).

Befindet sich das überschüssige Elektron zwischen dem Tiefpunkt A und dem Punkt B der Potentialkurve, so ist es nach klassischer Betrachtungsweise vom Na-Ion eingefangen und festgelegt. Nach der *quantenmechanischen* Auffassung hingegen kann es mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit, die

* Die Potentialkurven (Fig. 2) stellen schematisch die Verhältnisse für ein *überzähliges* Elektron im *abgesättigten* NaCl-Gitter dar, haben also nichts zu tun mit den aus der Lichtabsorption bekannten Potentialniveaus, die ein Elektron vom Cl^- zum Na^- führen.

von der Höhe und Breite des trennenden Potentialwalles abhängt, durch ihn hindurch zu einem Nachbarion gelangen. Als Nachbarion kommt dabei, für diesen Tunneleffekt extrem bevorzugt, ein solches in Frage, dessen Energieniveaus sich näherungsweise mit denen des Ausgangsions in Resonanz befinden, also ein gleichartiger Gitterbaustein. Dementsprechend ist *quantenmechanisch* im Steinsalz die *Richtung der Flächendiagonale* 110 für die Fortbewegung des Elektrons *unbedingt bevorzugt*, in ihr sollte eine *quasimetallische Leitfähigkeit* möglich sein.

Klassisch betrachtet kann ein Elektron sich erst vom Potentialniveau B aus in Bewegung setzen, und zwar wiederum *nur in Richtung der Flächendiagonale*, da in allen anderen Richtungen höhere Potentialgebirge der negativen Ionen vorgelagert sind. Erst wenn das äußere Feld die nötige Energie liefert, um auch diese zu überklettern, werden andere Wege frei. Das *Aufsammeln von Feldenergie* wird man sich dabei etwa so vorzustellen haben: Die Elektronenbewegung im klassischen Falle verläuft sehr schnell gegenüber den Schwingungen der Atome im Gitter, entsprechend tritt nur eine *Rückwirkung auf die Elektronensysteme der Gitteratome* ein. Der hierdurch bedingte Energieverlust an das Gitter ist klein gegenüber dem Energiegewinn bei den äußeren Feldstärken, die zur Überwindung der zwischenatomaren Potentialschwellen benötigt werden. Der Energieverlust wird aber — in Analogie zu makroskopischen Rückkoppelungsverhältnissen — um so merklicher, je stärker die Geschwindigkeit des Elektrons längs seiner Bahn nach Größe und Richtung wechseln muß, je häufiger also und steiler im Wechsel von Berg und Tal sich die Potentialgebirge in den Weg stellen. Unter diesem *Gesichtspunkt der Beschleunigungsverluste* folgt aus Fig. 2, daß die Flächendiagonale 110 zwar am leichtesten gangbar ist, die *Raumdiagonale* aber, wenn erst die nötige Energie akkumuliert ist, die *geringsten Energieverluste* bietet. Die Würfelkante bleibt hier wie dort benachteiligt und sollte nur auftreten können, wenn die Vorzugsstellung der anderen Richtungen durch Temperaturbewegung mehr und mehr verwischt wird.

Aus der hiermit abgeschlossenen Diskussion am speziellen Fall folgt die *allgemeine Regel*: Ist der „elektrische" Durchschlag — wie in der ersten Mitteilung bewiesen scheint — ein Elektronenphänomen, so sollten sich die Durchschlagsrichtungen in Kristallen in folgender Weise gruppieren: *Primäre Vorzugsrichtung* im Sinne kleinster Durchbruchsfeldstärke sollte *diejenige* sein, *in der zwischen gleichartigen Gitterbausteinen die niedrigsten Potentialschwellen* liegen. *Falls quantenmechanische Einflüsse mitspielen*, sollte die *Richtung mit dichtester Besetzung an gleichartigen Gitterbausteinen Vorzugsrichtung* sein. Sind *bei höheren Feldstärken* mehrere Richtungen

möglich geworden, so sollte *diejenige eine Vorzugsstellung* einnehmen, *längs deren die Beschleunigungsverluste für das Elektron am kleinsten* bleiben. (*Sekundäre Vorzugsrichtung.*) Diese wird vielfach die Elementarrichtung geringster Besetzungsdichte sein. Für den Spezialfall des Steinsalzes sind als primäre Vorzugsrichtung die Flächendiagonale, als sekundäre die Raumdiagonale zu erwarten.

§ 3. Die Versuche am Steinsalz. Inge und Walther* hatten in ihrer Arbeit über Teildurchschläge im inhomogenen Felde folgende Regel empirisch abgeleitet: „Die Entladung folgt der Richtung, in der die Dichte der Ionen innerhalb einer Elementarzelle am kleinsten ist. Bei Steinsalz ist dies die Richtung der Würfeldiagonale usw." Nach unserer in § 2 entwickelten Ansicht dürfte *diese Regel nicht stimmen* und dadurch zustande gekommen sein, daß die Elektrodenanordnung Spitze gegen Platte bei den hohen Feldstärken an der Spitze keine Unterscheidung mehr zwischen primärer und sekundärer Vorzugsrichtung zuläßt. *In der Tat zeigt ein Durchschlag nach unserem Verfahren* im homogenen Felde und mit strombegrenzenden Schieferelektroden *sofort die eindeutige primäre Vorzugsstellung der Flächendiagonalen*; gleichzeitig *bestätigt der Bahnverlauf* noch einmal *die Richtigkeit der Elektronenauffassung in neuer Weise*:

Jeder Durchschlagskanal im Steinsalz beginnt — von Störstellen im Kristall abgesehen — auf der Anodenseite mit einer Entladungsbahn, die sich in der Richtung der Flächendiagonale zur Kathode zieht. Bevor aber die Kathode erreicht wird, schlägt die Bahnrichtung in den meisten Fällen in die Raumdiagonale um. Da sich bei jedem Kristall von der Durchschlagsbahn aus fransenartige Sprünge in den Richtungen guter Spaltbarkeit in den Kristall hineinziehen, spalten sich aus den Raumdiagonalen die Oktaederflächen ab und bilden die vierseitigen Pyramiden, mit der Grundfläche auf der Kathodenseite, von denen schon in der ersten Mitteilung die Rede war. *Stereoaufnahme* Fig. 3 zeigt einen solchen Durchschlag; die Würfelfläche des Steinsalzplättchens liegt parallel zur Papierebene, senkrecht dazu steht das elektrische Feld. Der Beschauer sieht in Feldrichtung von der Anode zur Kathode und erblickt das in natura bei variabler Einstellschärfe natürlich noch viel deutlichere Bild der Bahnen, die zuerst in Richtung der Flächendiagonale laufen, dann unter Pyramidenbildung in die Raumdiagonale umschlagen. Eine Einzelpyramide in sehr hoher Vergrößerung zeigt die *Mikroaufnahme* Fig. 4.

---

* L. Inge u. A. Walther, ZS. f. Phys. **64**, 830, 1930.

Dieser Richtungswechsel der einzelnen Entladungsbahnen ist ein *neuer Beweis* für die Richtigkeit unserer Anschauung vom zeitlichen Ablauf des Elektronendurchschlages: Wie in der ersten Mitteilung ausgeführt, schiebt sich von der Anode aus die Durchschlagsbahn als positiver Raumladungsfaden vor; es ist nur die Richtung kleinster Durchschlagsspannung, also die Flächendiagonale, als primäre Vorzugsrichtung (s. § 2) möglich. Fast

l *r*

Fig. 3.
Stereo-Mikroaufnahme eines Durchschlages durch ein Steinsalzplättchen. Oberfläche parallel zur Papierebene, Feldrichtung senkrecht dazu. Blickrichtung von Anode zu Kathode. (Vergrößerung 16fach.)

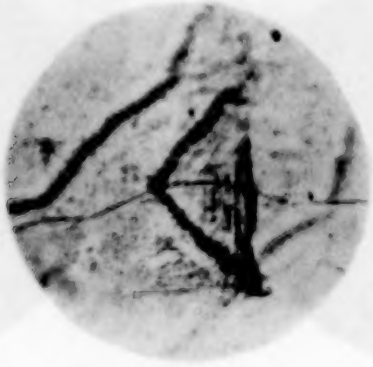


Fig. 4.
Mikroaufnahme einer Tetraederpyramide aus einem Steinsalzdurchschlag. (Vergrößerung 400fach.)

die volle Elektrodenspannung liegt zwischen den Enden des Raumladungsfadens und der Kathode; durch das Vortreiben der Bahn wächst die Feldstärke im Restkristall automatisch an. Von einem bestimmten Feldwert an wird die Raumdiagonale möglich und als sekundäre Vorzugsrichtung auch alsbald vom Hauptdurchschlagskanal eingeschlagen.

Schaltet man einen Durchschlag ganz schnell ab, so erhält man in Plättchen von etwa $^2/_{10}$ mm Dicke noch vorzugsweise die Richtung der

Flächendiagonale längs der *ganzen* Entladungsbahn, weil die Bahn selbst noch sehr fein ist und als ziemlich hoher Vorschaltwiderstand wirkt. Läßt man umgekehrt die Entladung etwas länger durch den Kristall gehen, so bilden sich — wie eben geschildert — die Tetraederpyramiden an der Kathodenseite; dann springen sie aus dem Kristall aus, da sie ja praktisch abgespalten sind, und die Entladung beginnt sich rückwärts im Kristall

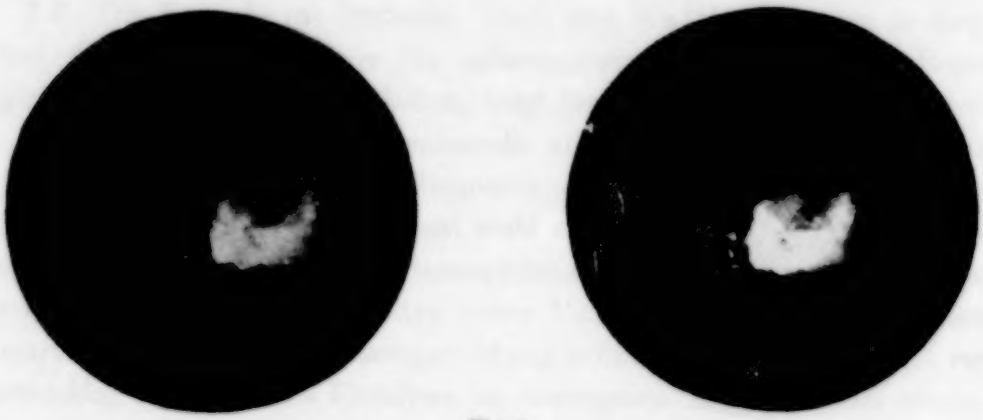


Fig. 5.
Mikro-Stereoaufnahme einer großen, fast durch den ganzen Steinsalzkristall hindurchgebauten Durchschlagspyramide. (Vergrößerung 16fach.)

Fig. 6.
Dieselbe Pyramide wie in Fig. 5, als ausgehöhlter Trichter von der Kathode her gesehen. (Vergrößerung 16fach.)

durch Verzweigung in die Raumdiagonalen neue Pyramiden zu bauen. Nach einem Augenblick hat sich durch diesen sukzessiven Auf- und Abbau eine große vierseitige Pyramide durch den ganzen Kristall hindurchgebaut (Stereoaufnahme Fig. 5), im Innern fast vollständig dieser Form entsprechend ausgehöhlt, wie ein Blick von der Kathodenseite aus zeigt (Stereoaufnahme Fig. 6). Im Mikroskop zeigt sich an vielen Punkten eine intensive Blauviolettfärbung der Pyramide durch Na-Koagulation. Läuft die Ent-

ladung noch einen Augenblick länger, so ist der Kristall durchlöchert; der Betrachter sieht wieder die aus der Literatur sattsam bekannte zertrümmerte Fensterscheibe, die keinerlei Rückschlüsse mehr auf den Täter zuläßt.

Die Befunde im Steinsalz stehen danach in voller Übereinstimmung mit den in § 2 geäußerten theoretischen Erwartungen. Als Ergänzung läßt sich eine Beobachtung der russischen Forscher* hinzufügen, daß bei 200° C auch Entladungen längs der Würfelkante beobachtet wurden. Das ent-

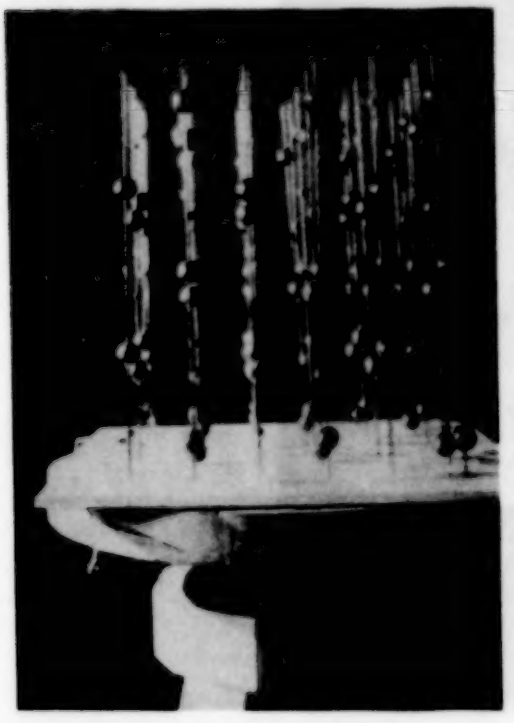


Fig. 7. Schwerpunktsanordnung des Baryt. Papierebene parallel (100). Blickrichtung in *a*-Achse.

Fig. 8. Schwerpunktsanordnung des Baryt. Papierebene parallel (010). Blickrichtung in *b*-Achse.

spricht unserer Anschauung: Durch thermische Agitation sollte die Vorzugsstellung der Bahnen immer stärker verwischt werden, bis im Extremfalle dieselben Verhältnisse vorliegen wie in einem amorphen Körper, in dem sich die Elektronen nach Zufallsbedingungen ihren Weg suchen.

§ 4. Die Versuche am Baryt. Baryt wurde als Gegenprobe zum Steinsalz einer besonders genauen Untersuchung unterzogen, um die oben entwickelten Vorstellungen an einem geeigneten, komplizierten Ionengitter zu prüfen. Auch sollte festgestellt werden, ob selbst in den Einzelheiten

* L. Inge u. A. Walther, l. c.

kein prinzipieller Unterschied zwischen einem positiven Ionenleiter, wie NaCl, und einem vorwiegend negativen, wie $BaSO_4$, zu bemerken sei. Die im folgenden wichtigen kristallographischen Daten des Baryt sind: *Klasse*: Rhombisch bipyramidal. *Achsenverhältnis* (kristallographisch): $a:b:c = 0{,}8152:1:1{,}3136$. *Achsenverhältnis der Elementarzelle*: $a:b:c = 1{,}6304:1:1{,}3136$. *Achsenlängen der Elementarzelle*: $a = 8{,}85$ Å, $b = 5{,}43$ Å, $c = 7{,}13$ Å. *Anzahl der Moleküle im Einheitsparallelepiped*:

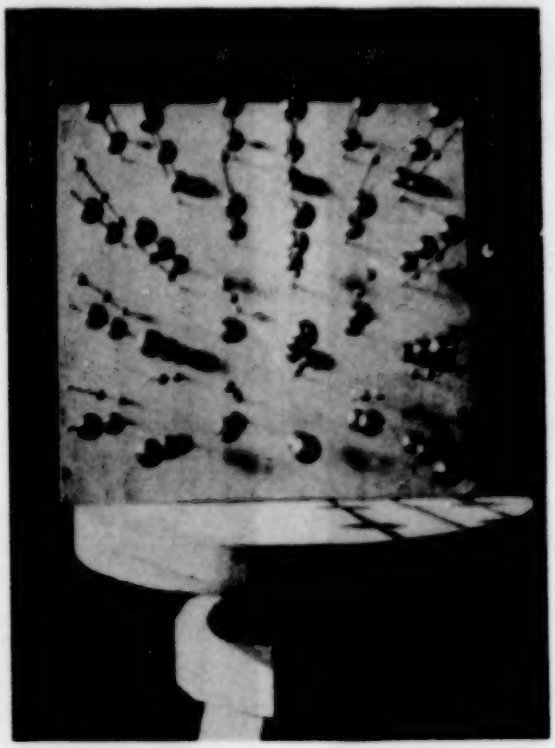


Fig. 9.
Schwerpunktsanordnung des Baryt. Papierebene parallel (001). Blickrichtung in c-Achse.

$4\,BaSO_4$. *Spaltbarkeit*: Nach (001) vollkommen, nach (110) ziemlich vollkommen, nach (010) deutlich (Groth).

Das *Strukturmodell des Baryt* wurde nach den Angaben von James und Wood* maßstabgerecht zusammengebaut. Fig. 7 bis 9 zeigen drei verschiedene Ansichten der Schwerpunktsanordnung mit den Ebenen (100), (010) und (001) als Vorderflächen, also den Blickrichtungen parallel zur *a*-, *b*- und *c*-Achse. Die Lagerung der O^{--}-Ionen um die S^{6+} ist nicht

* R. W. James u. W. A. Wood, Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 598, 1925.

voll gesichert; angenommen wird* eine reguläre Tetraederstellung um die Schwefelionen als Zentrum mit 2,7 Å Kantenlänge und einem Neigungswinkel der Hauptachse gegen die *a*-Achse von 100°. Ein entsprechendes Strukturschema gibt Fig. 10.

Für die experimentelle Untersuchung wurden Barytplättchen von 0,4 mm Dicke in *fünf verschiedenen Hauptorientierungen* geschliffen: Je eine Serie parallel zu den Flächen (100), (010) und (001) sowie zwei Serien in 45°-Stellung zu diesen Flächen, also einmal mit der Oberfläche parallel zur *a*-Achse und unter 45° zu den Ebenen (010) und (001), das andere Mal parallel zur *b*-Achse orientiert und unter 45° zu den Ebenen (100) und (001).

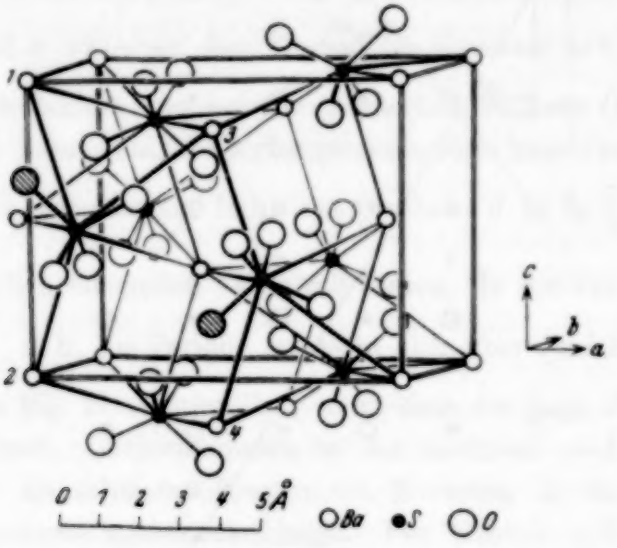


Fig. 10.
Strukturschema des Baryt mit Sauerstofftetraedern.
(Strukturberichte Ewald-Hermann.)

Die jeweils entstehenden Durchschlagsbahnen wurden in ihrer Winkelstellung unter dem Mikroskop ausgemessen. Soweit es sich um Oberflächenmessungen handelte, kam ein Fedorow-Tisch dafür zur Verwendung; soweit die Bestimmung innerer Winkel in Frage stand, wurde der Kristall in einer Immersionsküvette nach Klein in einer Flüssigkeit gleichen Brechungsindex drehbar angeordnet. Dank der haarfeinen Struktur der Durchschlagsbahnen betrugen die Meßfehler auch im zweiten Falle nicht mehr als etwa $\pm 1^0$. Innerhalb der einzelnen Präparatserien stimmten die Resultate verschiedener Durchschlagsversuche jeweils völlig überein. Ein Vergleich der Bahnen mit dem Stukturmodell erfolgte erst nach Erledigung der betreffenden Messungen, um Täuschungen auszuschließen.

* Strukturberichte Ewald-Hermann.

Die Meßresultate.

1. Meßreihe. Oberfläche des Präparates parallel (001), Feldrichtung parallel zur c-Achse. Fig. 8 und 9 lassen erkennen, daß in den Netzebenen parallel (100) jeweils periodisch zwei benachbarte nur mit Ba-Ionen, die folgenden zwei nur mit S-Ionen besetzt sind, während die senkrecht dazu der (010)-Ebene parallelen Netzebenen Ba-Ionen und SO_4-Gruppen in gleicher Anzahl enthalten (Fig. 7). Aus der Elektronenauffassung (§ 2) folgt: Der Durchschlag sollte bei dieser Orientierung des Präparates primär

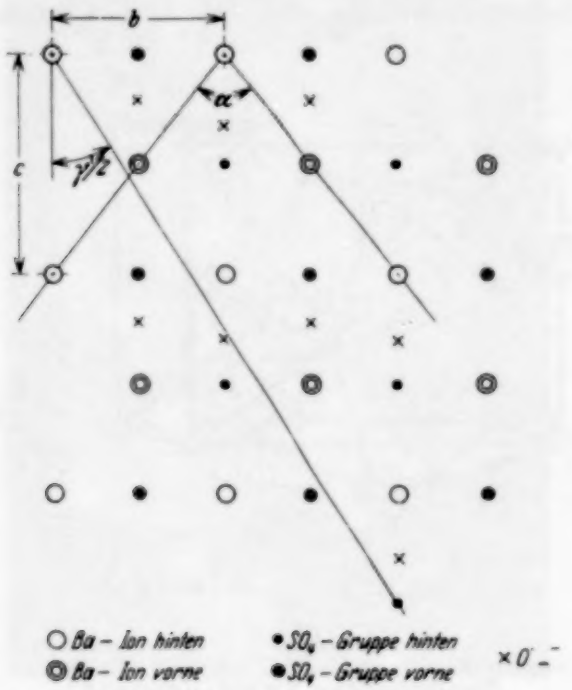


Fig. 11.
Darstellung von vier Nachbar-Netzebenen parallel (100).

in der positiven Ba-Ebene verlaufen (100), die beiderseits von den negativen SO_4-Ebenen eingefaßt ist. Die Verhältnisse liegen hier ganz analog wie bei der Bevorzugung der Flächendiagonale im Steinsalz. Der *experimentelle Befund zeigt*: *Die Ebene der primären Durchschlagsbahnen liegt tatsächlich immer in dieser bevorzugten (100)-Ebene der* Ba-*Ionen.*

Als *Durchschlagsrichtung in dieser Ebene* tritt primär nicht die Vertikale auf, sondern zwei Richtungen symmetrisch zu ihr, die eine mit spitzem Winkel zur Kathode zeigende *Gabel* bilden. Dies läßt sich verständlich machen aus dem Strukturschema Fig. 10, in dem die Tetraederlage der SO_4-Gruppe berücksichtigt ist. In die Vertikale schiebt sich zwischen je zwei Ba-Ionen ein O^{--} und verbietet so diesen Weg als Vorzugsrichtung.

In der Fig. 10 ist dies für das Ba-Ionenpaar 1, 2 bzw. 3, 4 durch Schraffieren des betreffenden Sauerstoffions angedeutet. Wenn die Vertikale verboten ist, sollte nach Fig. 7 die Diagonalgabel die wahrscheinlichste Durchschlagsrichtung sein; Fig. 11 gibt noch einmal die Situation skizziert wieder: Die einfachen Kreise bedeuten die Ba-Ionen der einen, die doppelten die Ba-Ionen der parallel gelagerten Nachbarebene (s. auch Fig. 8 und 9). Der Winkel α gibt die Stellung der Diagonalgabel an, seine Schenkel wären die jetzt erwarteten Durchschlagsrichtungen. Läuft die Elektronenbewegung quantenmechanisch ab, so wäre diese Durchschlagslage überhaupt auch bei nicht abgeriegelter Vertikalrichtung die allergünstigste, da die in Resonanz befindlichen Nachbarionen in der Diagonalen am dichtesten gepackt liegen.

Der Winkel α zwischen den Diagonalen *berechnet* sich aus $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{b}{c}$ zu $\alpha = 74{,}6^0$, *beobachtet wird jedoch ein erheblich kleinerer Öffnungswinkel* γ *von* 64^0. Wenn dieser Winkel überhaupt einen Sinn haben soll, muß er auch einer im Gitter periodischen Bahn entsprechen, d. h. $\operatorname{tg}\frac{\gamma}{2}$ muß zu $\operatorname{tg}\frac{\alpha}{2}$ in einem einfachen rationalen Verhältnis stehen. In der Tat ist $\operatorname{tg}\frac{\gamma}{2} = 0{,}8 \cdot \operatorname{tg}\frac{\alpha}{2} = \frac{2b}{2{,}5c}$, d. h. die Periode erstreckt sich über fünf Elementarzellen. Das wird nach Fig. 11 verständlich, wenn man die Lage der als schwarze Kugeln gezeichneten Schwefelionen in der nächsten rückwärtigen Netzebene und der als schwarze Kugeln mit Kreisring in der nächsten vorgelagerten Netzebene mitberücksichtigt. Der Winkel $\gamma/2$ bedeutet dann formal, daß die von einem Ba-Ion ausgehende Bahn nach 2,5 Elementarzellen auf ein S-Ion trifft. Weiter zeigt sich, wenn man die Lage der in die Ba-Vertikalen eingeschobenen O^{--}-Ionen durch Kreuze andeutet (s. auch Fig. 10), daß die Felder der Ba-Ionen einseitig geschwächt werden. So kommt die beobachtete Durchschlagsrichtung offenbar als günstigste Paßstraße über das Potentialgebirge zustande und *beweist damit direkt*, daß es sich *bei diesem Leitungsprozeß um keinen quantenmechanischen Effekt* handeln kann. Ob bei der Richtungswahl die SO_4-Gruppe als Ganzes wirkt mit dem Charakter eines zweiwertigen negativen Ions oder der Schwefel als S^{6+} durch die Tetraedergruppe hindurchgreift, läßt sich nicht eindeutig entscheiden. Es dürfte aber wahrscheinlicher sein, daß die Durchschlagsbahn nicht nach 2,5 Elementarzellen die SO_4-Gruppe durchdringt, sondern in die Ba-Ebenen ausweicht, wo sie gut geschützt verlaufen kann.

Wie beim Steinsalz eine anfangs in der Flächendiagonale verlaufende Durchschlagsbahn gegen die Kathode zu in die Raumdiagonale über-

springen konnte, werden Umschwenkungen aus der geschilderten Gabelrichtung in der Nähe der Kathode beobachtet. Als *sekundäre Vorzugsrichtung* tritt eine Durchschlagsbahn senkrecht zu der Gabelebene und mit einem Neigungswinkel $\delta = 52^0$ gegen die Vertikale auf. *Dieser Winkel entspricht genau der Diagonalrichtung* in der (010)-Ebene (s. Fig. 8): $\mathrm{tg}\,\delta = a/c$, $\delta = 51{,}2^0$. Gelegentlich wurde auch die Vertikale selbst im Durchschlag beobachtet.

2. Meßreihe. Oberfläche des Präparates parallel (100), Feldrichtung parallel zur *a*-Achse. Nach Fig. 7 und 8 läßt sich erwarten, daß die in Feldrichtung verlaufende, monoton mit Ba-Ionen besetzte Vertikale günstigste Durchschlagsrichtung sein sollte. Das Experiment *bestätigt diese Richtung eindeutig* als primäre Vorzugsrichtung. *Sekundär vergabelt* sich diese Bahn in der (010)-Ebene mit einem Öffnungswinkel β von 78^0. Dieser Winkel ist der *Diagonalenwinkel des Elementarparallelepipedes*: $\mathrm{tg}\,\frac{\beta}{2} = \frac{c}{a}$; $\beta = 77{,}6^0$. Die *Diagonalrichtung* ist also genau wie in der ersten Meßreihe als *sekundäre Vorzugsrichtung* bestätigt.

3. Meßreihe. Oberfläche des Präparats parallel (010), Feldrichtung parallel zur *b*-Achse. Nach Fig. 8 sollte, genau wie bei Meßreihe 1, die doppelte, nur mit Ba-Ionen besetzte Netzebene parallel (100) als Vorzugsebene wirken. *Das experimentelle Resultat bestätigt dies wieder*: Als Durchschlagsbahn tritt eine in der Vorzugsebene liegende, zur Feldrichtung symmetrische Gabel auf mit einem Öffnungswinkel ε von 115^0. Angenommen, daß es sich um die schon in der ersten Meßreihe beobachteten Durchschlagsrichtungen handelt, müßte sich $\varepsilon/2$ mit $\gamma/2$ zu 90^0 ergänzen. Die *Übereinstimmung ist ausgezeichnet*: $\varepsilon/2 + \gamma/2 = 89{,}5^0$. Die Meßresultate der beiden Reihen stützen sich damit noch einmal gegenseitig.

4. Meßreihe. Oberfläche in 45^0-Stellung zu (001) und (100), Feld senkrecht zur Oberfläche. Dem Modell nach ist diese Vertikale durch Ionen wechselnden Vorzeichens blockiert. Experimentell treten auf: 1. Die aus der Meßreihe 1 bekannte primäre Gabelrichtung. 2. Die aus der Meßreihe 2 bekannte primäre Durchschlagsrichtung parallel zur *a*-Achse. Nur diese drei Bahnen werden beobachtet und damit noch einmal *als primäre* und etwa gleichberechtigte *Durchschlagsrichtungen bestätigt*.

5. Meßreihe. Oberfläche in 45^0-Stellung zu (001) und (010),[5] Feld senkrecht zur Oberfläche. Der primäre Durchschlagskanal verläuft, wie zu erwarten, in der (100)-Ebene unter einem Neigungswinkel ζ von 13^0 gegen die Feldrichtung. Gegenüber der *c*-Achse entspricht dies einem Bahnwinkel von $45 - 13 = 32^0$ in genauer Übereinstimmung mit dem in Meß-

reihe 1 ermittelten Winkel $\gamma/2$. Eine sekundäre Vorzugsrichtung setzt wieder in der Nähe der Kathode ein und verläuft in der Spaltebene (110) mit einem Neigungswinkel von etwa 30° gegen die Oberfläche des Präparats nach unten.

§ 5. Folgerungen. Aus den in § 3 und 4 beschriebenen Versuchen erfährt man Entscheidendes über die Bewegung von Elektronen im Kristallgitter:

Die elektrische Durchbruchsfeldstärke für eine bestimmte kristallographische Richtung ist die Grenzfeldstärke, die ein im Kristallgitter überzählig eingebautes Elektron in dieser betreffenden Richtung *über* die vorgelagerten Potentialschwellen *hinweg*beschleunigen kann. Das Elektron ist dann frei in dem Sinne, daß es nicht mehr länger an einem Gitterbaustein festgelegt wird; vielmehr eilt es in Zeiten an diesen vorbei, die sehr kurz sind gegenüber der Dauer einer Wärmeschwingung. Entsprechend ist das Elektron nur Beschleunigungsverlusten ausgesetzt, die zur Energieabgabe über die Elektronensysteme an das Gitter führen. Im übrigen kann es die durchlaufene Potentialdifferenz als kinetische Energie übernehmen und durch Stoß auf ein negatives Ion zur Elektronenbefreiung verwenden. Nach den Versuchen von Joffé an dünnen Schichten dürften die Wegstrecken, längs deren ein Elektron die Ionisierungsenergie übernimmt, etwa einem Abfall des elektrostatischen Potentials um 10 Volt entsprechen, die Energieverluste also kaum ins Gewicht fallen. Auf diesen Wegstrecken besteht, wie das Experiment an den definierten Bahnen zeigt, eine Zwangsführung der Elektronen in dem Sinne, daß die im Anfang eingeschlagene Bahnrichtung normalerweise beibehalten wird, auch wenn der Energiezuwachs im Außenfeld unterwegs andere Richtungen energetisch möglich macht. Das ist verständlich, denn ein schon erheblich beschleunigtes Elektron wird beim Ausbrechen aus seiner Primärrichtung in einer Zufallsrichtung ins Gitter geschleudert und läuft seine Überschußenergie mit großer Wahrscheinlichkeit tot, bevor es auf einen definierten Gitterweg zurückgelangt.

Die elektrische Durchbruchsfeldstärke eines Materials ist eine relativ exakt meßbare Größe, obwohl die Elektronenlawine sicherlich aus Partnern mit statistisch ziemlich weit verteilten Anfangsgeschwindigkeiten besteht. Man wird dies so deuten, daß die von ihrem Mutteratom fort ins Gitter geschleuderten Elektronen nicht von irgendeinem vom Zufall bestimmten Potentialniveau aus ihre Wanderung im Felde beginnen. Vielmehr muß der Konstellation „zusätzliches Elektron im Kristallgitter" eine stabile Lage des Elektrons in einer definierten Potentialmulde entsprechen, und diese Lage ist der statistisch wahrscheinlichste Ausgangspunkt für eine Elek-

tronenlawine. Die Randhöhe einer solchen Mulde nach der günstigsten Ausgangsseite hin würde, wenn man sich an die Größenordnung 10^6 Volt/cm für die Durchbruchsfeldstärke erinnert, einige Hundertstel Volt betragen. Dies scheint vernünftig, wenn man bedenkt, daß schon ohne das Elektron das Gitter im elektrischen Gleichgewicht war. Daß ein Temperatureinfluß auf die elektrische Durchbruchsfeldstärke nicht merkbar wird, dürfte daran liegen, daß die Wirkung einer thermischen Erhöhung der Elektronenenergie kompensiert wird durch die thermischen Störungen des Kristallbaues.

Unsere Anschauung von den niedrigen Potentialmulden, in denen sich ein überzähliges Elektron im Gitter einlagert, wird unterstützt durch Kenntnisse über den *lichtelektrischen Primärstrom*. Nach den Untersuchungen von Gudden und Pohl, Flechsig und anderen Autoren* lassen sich die lichtelektrisch von ihrem Mutteratom abgespaltenen Elektronen quantitativ aus einem Kristall mit Feldstärken herausziehen, die erheblich unter den Durchbruchsfeldstärken der betreffenden Materialien liegen. Nimmt man noch die Erfahrung von Lenz** hinzu, daß sich bis — 250° C hinab die Elektronenleitfähigkeit im Kristallgitter nicht verschlechtert und andererseits unsere Definition der Durchbruchsfeldstärke als der Grenzfeldstärke, die das überzählige Elektron über den Rand seiner Potentialmulde herüberhebt, so folgt: Die lichtelektrische Leitfähigkeit dürfte ein *quantenmechanischer Leitungsvorgang* sein, bei dem ein Elektron in der Hauptsache *durch* die Potentialschwellen hindurch von Resonanzniveau zu Resonanzniveau wandert. Dieser Leitungsmechanismus fordert für das Elektron eine gewisse *Verweilzeit* in jeder Potentialmulde, d. h. es verweilt in der Nachbarschaft eines positiven Ions Zeiten, die nicht mehr klein sind gegenüber der Dauer einer Wärmeschwingung. Dementsprechend wird die im Zugfelde aufgenommene Energie wieder sofort in das Gitter abgeleitet, es kann nicht beim lichtelektrischen Effekt — und damit stimmt die Erfahrung überein — zur Energieaufspeicherung und Stoßionisation kommen. Dieser *quasimetallische* Leitungsmechanismus im lichtelektrischen Effekt ist aber in seiner Trägheitslosigkeit nur verständlich, wenn die Potentialmulde nur einige Hundertstel Volt tief ist, sonst würde die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten des Tunneleffektes wiederum zu klein. — Es dürfte nach unserer Anschauung sicher sein, daß die Wanderung lichtelektrisch ausgelöster Elektronen kristallographisch nach den quantenmechanisch günstigsten Umständen orientiert ist, also z. B. im Steinsalz in der Richtung einer

* Literatur vgl. B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen. Berlin, Springer, 1928.

** H. Lenz, Ann. d. Phys. **77**, 449, 1925; **82**, 775, 1927.

Flächendiagonale, solange nicht die Diffusion durch thermische Agitation das Bild verwischt. Aus der lichtelektrischen Absorption kann man nichts über die Struktur der Potentialmulde erfahren, weil das Elektron erst durch die dem Absorptionsakt folgende Wanderung sich aus dem Bereich der Störstelle entfernt.

In der I. Mitteilung wurde einleitend dargestellt, wie das Zurückbleiben der technischen Durchbruchsfeldstärke um zwei Zehnerpotenzen hinter der elektrostatisch berechneten und die entsprechende Parallelerscheinung bei der mechanischen Zerreißfestigkeit dazu geführt hat, die *Abweichungen* vom idealen Kristallgitter, die Smekalsche Lockerstruktur, für das Versagen der Theorie verantwortlich zu machen. Unsere Versuche über die Richtungsorientierung des Durchschlages führen zu der *umgekehrten Deutung*: Die elektrische Festigkeit ist eine Angelegenheit des *idealen Kristallgitters*, wie es auch Joffé schon annahm, nur hat die Theorie bisher nicht mit der Existenz überzähliger Elektronen im Gitter gerechnet Die Realstruktur eines Kristalls wird als Störeinfluß deutlich bei der lichtelektrischen Leitung sichtbar*, aber bei den Feldstärken des elektrische Durchschlages spielt die Lockerstruktur nur noch eine sekundäre Rolle, sonst wäre der gesetzmäßige Übergang von einer Bahnrichtung in die andere bei Steigerung der Feldstärke unverständlich. Der empirisch auffällige und bisher mit Abweichungen vom Idealkristall hypothetisch gedeutete *Zusammenhang zwischen elektrischer und mechanischer Festigkeit geht auch jetzt nicht verloren*: Betrachten wir z. B. rücksehend die Situation für Steinsalz in Fig. 1. Nach unserer Anschauung bedeutet die Durchbruchsfeldstärke in der Flächendiagonale die Feldstärke, die nötig ist, um ein in der Nähe eines Na-Ions in seiner flachen Potentialmulde überzählig eingelagertes Elektron über den Rand dieser Mulde in Richtung des benachbarten Na-Ions hinüberzuführen. Dieser Muldenrand ist gebildet durch die herübergreifende Feldwirkung der benachbarten Cl^--Ionen. Wäre er nicht da, so könnte nicht nur das Elektron frei wandern, sondern auch die ganze Ionenreihe sich in Richtung der Flächendiagonalen frei verschieben. *Anders ausgedrückt: Dieselbe Potentialschwelle, die ein überschüssiges Elektron in seiner Mulde festhält, hindert als Verzahnung zwischen benachbarten Netzebenen die Gleitung dieser Ebenen gegeneinander in der betrachteten Richtung. Etwa dieselbe Feldstärke also, die den elektrischen Durchschlag hervorruft, müßte, auf mechanische Kraftwirkung umgerechnet und als einseitiger Zug in der betrachteten Richtung angebracht, zum Gleitungsbruch des Materials führen.*

* Siehe z. B. W. Flechsig, ZS. f. Phys. **46**, 788, 1928.

Von unserem Standpunkte aus läßt sich jetzt auch verstehen, *welchen Einfluß die chemische und physikalische Struktur eines Isolators auf seine elektrische Festigkeit* hat. Der ideale Kristall hat eine geringere Festigkeit als das amorphe Glas, in dem jede Vorzugsrichtung fehlt. Das Glas wiederum läßt sich in seiner elektrischen Festigkeit durch den Zusatz hochwertiger Ionen wie Pb und Ti steigern, weil diese Zusätze die Potentialwälle erhöhen, die von den Elektronen zu überklettern sind. Eine nähere Diskussion dieser Fragen soll auf eine folgende Arbeit zurückgeschoben werden, in der die quantitativen Zusammenhänge zwischen Durchbruchsfeldstärke und Gitterstruktur dargestellt werden.

Eine zusammenfassende Übersicht der in dieser Untersuchung neu erzielten Resultate ist schon eingangs gegeben worden. So bleibt dem Verfasser nur die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Straubel und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für zur Verfügung gestellte Apparate herzlichst zu danken. Weiter möchte der Verfasser seinen besonderen Dank auch an dieser Stelle Herrn Dr. Ehringhaus aussprechen für Rat und Hilfe in vielen Schwierigkeiten, die bei der kristallographischen Orientierung der Präparate auftraten. Endlich bin ich Herrn Professor Tolloczko aus Lemberg zu großem Dank verpflichtet für gütige Überlassung eines schönen Steinsalzkristalls.

Göttingen, Zweites Physik. Institut der Universität, den 6. Februar 1931.

Über die Separierbarkeit der Differentialgleichung der Wellenmechanik.

Von **K. F. Herzfeld** in Baltimore, Md.

(Eingegangen am 3. Februar 1931.)

Betrachtet man ein Problem einmal vom Standpunkt der klassischen, dann vom Standpunkt der Wellenmechanik, so läßt sich nach Robertson das klassische Problem stets dann durch Separation der Variablen lösen, wenn dies im wellenmechanischen Falle möglich ist. Während im klassischen Falle die Separationskoordinaten geometrisch vollkommen durch die Schar der Bahnumhüllenden definiert sind, geschieht die Bestimmung derselben im Falle einer Schwingung (Wellenmechanik) vollständig durch die Schar der Knotenflächen, die also mit der Schar der Bahnenvelopen im entsprechenden klassischen Fall zusammenfällt. — Im weiteren werden einige wichtige Fälle der Separierbarkeit behandelt, wobei sich herausstellt, daß für zwei Dimensionen alle klassisch separierbaren Fälle auch in der Wellenmechanik separierbar sind.

I. Darlegung des Problems. Gegeben sei ein mechanisches System von N Freiheitsgraden. Dasselbe sei in natürlichen, orthogonalen Koordinaten $q_1 \dots q_N$ beschrieben*. Hier bedeutet „natürlich", daß die q aus den Cartesischen Koordinaten x_j durch Punkttransformation hervorgehen:

$$q_j = q_j(x_1 \dots x_N). \tag{1}$$

Wenn wir definieren**

$$h_j^{-2} = \sum_k m_k \left(\frac{\partial x_k}{\partial q_j}\right)^2,$$

so ist die kinetische Energie

$$T = \tfrac{1}{2} \sum_j h_j^{-2} \dot{q}_j^2 = \tfrac{1}{2} \sum_j h_j^2 p_j^2, \tag{2}$$

mit der üblichen Definition der Momente p_j

$$p_j = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j}. \tag{3}$$

Die Hamiltonsche Differentialgleichung ist dann

$$E = \tfrac{1}{2} \sum_j h_j^2 \left(\frac{\partial S}{\partial q_j}\right)^2 + V(q_1 \dots q_N), \tag{4}$$

wobei E die Energiekonstante bedeutet.

---

* Wir schreiben die Indizes des bequemen Druckes wegen unten, obwohl die q (und die x) kovarianten Charakter haben.

** Siehe z. B. F. D. Murnaghan, Vektoranalysis, Baltimore 1922, S. 41, 42, 48.

Die einzigen Fälle, die sich bisher haben integrieren lassen, waren diejenigen, in denen die Differentialgleichung separierbar ist,

$$S = \sum_j S_j(q_j). \tag{5}$$

Staeckel* hat bekanntlich die allgemeine Bedingung für diese Separierbarkeit gegeben. Sie lautet

$$V = \sum_j h_j^2 V_j(q_j), \tag{6}$$

und außerdem eine weitere Bedingung (7) für die h_j. In der Wellenmechanik tritt an Stelle von (4) die Schrödingergleichung

$$\left(\prod_{j=1}^{j=N} h_j\right)\left\{\sum_{s=1}^{s=N} \frac{\partial}{\partial q_s}\frac{h_s^2}{\Pi h_j}\frac{\partial \psi}{\partial q_s}\right\} + \frac{8\pi^2}{[h]^2}(E - V)\psi = 0^{**}. \tag{7}$$

Entsprechend gelingt die Integration nur, wenn die Variablen separiert werden können:

$$\psi = \Pi \psi_j(q_j).$$

Robertson*** hat gezeigt, daß die notwendigen und hinreichenden Bedingungen hierfür die folgenden sind: (6), (7) wie oben und eine weitere Bedingung (9) für die h_j, so daß in allen Fällen, in denen die Schrödingergleichung separierbar ist, dies auch für die entsprechende Hamilton-Jacobische Gleichung folgt, aber nicht umgekehrt.

II. Geometrische Bedeutung der Separationsvariablen. Wir wollen nun annehmen, die Bewegung sei tatsächlich vorhanden und beobachtbar. Wir untersuchen, wie sich in den geometrischen Verhältnissen die Separationsvariablen bemerkbar machen. Zuerst sei der Fall vollständiger Separation ohne Entartung behandelt.

Dann ist die Lösung der Schrödingergleichung

$$\psi = \psi_1(q_1) \cdots \psi_N(q_N),$$

und die Knotenflächen sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \psi_1(q_1) &= 0, \\ &\vdots \\ \psi_N(q_N) &= 0, \end{aligned}$$

d. h. die Knotenflächen sind Familien orthogonaler Flächen und geben direkt die Separationsvariablen. Natürlich reichen die Knotenflächen *einer* bestimmten Lösung nicht aus, um die Separations-q eindeutig zu bestimmen.

---

* P. Staeckel, Habilitationsschrift, Halle 1891, Math. Ann. **42**, 537, 1893.

** Wir schreiben die Plancksche Konstante $[h]$, um Verwechslungen zu vermeiden.

*** H. P. Robertson, Math. Ann. **98**, 749, 1928.

Aber die Gesamtheit der Knotenflächen aller Lösungen (soweit sie zu derselben Schar gehören), d. h. die Flächen $\psi_j^{(m)}(q_j) = 0$ (wo der obere Index für die Gesamtheit aller Quantenzahlen steht), liegen nach einem bekannten Satz aus der Theorie der Differentialgleichungen überall dicht und definieren daher die Separationsvariable q_j eindeutig.

Z. B. sind die Knotenflächen des (durch ein schwaches Magnetfeld nichtentartet gemachten) Wasserstoffatoms in der speziellen Lösung $n = 3$, $l = 2$, $m = 0$ drei konzentrische Kugelflächen und ein Doppelkegel, die allein nicht genügen, r, ϑ, φ, als Separationsvariable festzulegen; nimmt man aber *alle* Lösungen, so erhält man die Schar aller Kugelflächen, Kegel und Meridianebenen. Im Raume der q (statt der x) sind die Knotenflächen einfach alle Ebenen parallel den Koordinatenebenen.

Für die mechanische Bewegung hat andererseits Epstein* gezeigt, daß im Falle einer vollständig separierbaren (bedingt periodischen) Bewegung den Separationskoordinaten eine einfache geometrische Bedeutung zukommt. Da die Bewegungen in den verschiedenen q_j voneinander unabhängig sind, kehrt die Bewegung immer bei denselben Werten der q_j um. Im Raume der q_j füllt die Bewegung daher ein Parallelepiped dicht aus, dessen Kanten den Koordinatenachsen parallel sind. Im Raume Cartesischer Koordinaten gehen diese Ebenen in gekrümmte Flächen über, die zueinander orthogonal sind und die Bewegung einhüllen. Natürlich ist zur eindeutigen Festlegung der Funktionen $q_j(x_1 \ldots x_N) = \text{const}$ wieder die Gesamtheit der möglichen Bewegungen nötig.

Das Resultat ist also: Für vollständig separierbare, nicht entartete Systeme fallen die Knotenflächen der Schrödingerschwingung mit den Umhüllenden der klassisch-mechanischen Bewegung zusammen (als Familie, nicht etwa numerisch für eine bestimmte Quantenzahl). Diese Flächen definieren gleichzeitig die Koordinaten, in denen die Schrödingergleichung und die Hamilton-Jacobi-Gleichung separierbar ist.

Als Beispiel diene das Wasserstoffatom im (schwachen) homogenen magnetischen Felde (das die Entartung bezüglich der polaren Achse aufhebt). Dann füllt die mechanische Bahn einen Ring, der von zwei Kugelschalen und zwei Kegeln begrenzt wird. Dieselben Kugeloberflächen und Kegel gehören aber zur Familie der Knotenflächen.

Es ist mir nicht gelungen, zu beweisen, aber ich möchte folgenden Satz als Umkehrung des ersten Teils dieses Paragraphen vermuten (natürlich gilt das für alle Schwingungsgleichungen, nicht nur die Schrödingersche):

---

* P. Epstein, Ann. d. Phys. **51**, 168, 1916.

Es liege eine beobachtbare Schwingung vor. Wenn man alle „Eigenschwingungen" betrachtet, so sollen die Knotenflächen so in N Scharen zerfallen, daß die Gesamtheit der Flächen einer Schar einander nicht schneiden und überall dicht liegen. Dann definieren diese Scharen natürlich N Funktionen eindeutig

$$q_j = q_j(x_1 \ldots x_N), \quad j = 1 \ldots N.$$

Die Vermutung ist nun, daß diese q stets Separationsvariable für die Differentialgleichung sind.

Wie liegt die Sachlage im Falle nicht völliger Separierbarkeit der Schrödingergleichung? Auch dann muß es natürlich eine Schar von Knotenflächen geben, und es taucht die Frage auf, warum man keine Funktionen $q_j(x_1 \ldots x_N) = \text{const}$, die durch diese Schar definiert sind, konstruieren kann, die als Separationsvariable dienen.

Es scheint offenbar, daß das Wesentliche im Falle der Separierbarkeit ist, daß die Flächen einer Familie sich nicht (oder nur in einzelnen Punkten oder Linien, die für die ganze Schar gemeinsam sind*), schneiden. Im Falle der Nichtseparierbarkeit schneiden sich offenbar die Knotenflächen verschiedener Lösungen in unregelmäßiger Weise, so daß die Konstruktion der entsprechenden Funktionen unmöglich ist.

In einem der wenigen Fälle, in denen eine nicht separierbare Schwingungsgleichung gelöst ist, läßt sich das direkt beweisen. Nach Lamé** ist die Lösung der gewöhnlichen Schwingungsgleichung einer Membran von der Form eines rechtwinkligen, gleichschenkligen Dreiecks gegeben durch

$$\psi = \sin\frac{\pi m x}{a} \sin\frac{\pi n y}{a} + (-1)^{m+n+1} \sin\frac{\pi n x}{a} \sin\frac{\pi m y}{a},$$

wo x, y parallel den Katheten von der Länge a sind und die Hypothenuse durch $x + y = a$ gegeben ist. Dann sieht man sofort, daß auf folgenden Punkten $\psi = 0$ ist:

$$\frac{x}{a} = \frac{s}{m}, \quad \frac{y}{a} = \frac{t}{m}, \quad s, t \text{ ganz}, \leqq m.$$

Das heißt, daß für alle Lösungen mit beliebigem n und dem gegebenen m Knotenlinien durch jeden dieser Punkte gehen müssen, und zwar schneiden

* Z. B. die Achse bei Meridianebenen.

** G. Lamé, Théorie de la chaleur, S. 111, nach F. Pockels, Die partielle Differentialgleichung $\Delta u + k^2 u = 0$, Leipzig 1891, S. 141.

sich die Knotenlinien der Lösungen mit verschiedenen n unter endlichen Winkeln. Schreibt man nämlich in der Nähe dieser Punkte

$$x = \frac{s}{m}a + \Delta x, \quad y = \frac{t}{m}a + \Delta y,$$

so erhält man leicht als Gleichung der Knotenlinie*

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = (-1)^{n+m+t-s}\frac{\sin\frac{nt}{m}\pi}{\sin\frac{ns}{m}\pi}.$$

Für hohe m liegen die obengenannten Punkte sehr dicht; in ihrer Nähe ist dann

$$\pm\frac{\Delta y}{\Delta x} = (-1)^{n+m}\frac{\sin n\pi\frac{y}{a}}{\sin n\pi\frac{x}{a}}.$$

III. Beispiele für Separierbarkeit. Im folgenden sollen einige wichtige Fälle besprochen werden. Liouville** hatte schon vor Staeckel als einfachen Fall der Separation von (4) den folgenden angegeben:

$$h_j^2 = \frac{\varphi_j(q_j)}{\sum_1^N \Phi_s(q_s)}, \tag{8}$$

wobei die φ und Φ beliebige Funktionen (aber stets nur einer Variablen) sind. Im Falle zweier Variablen hat Staeckel selbst gezeigt, daß der Liouvillesche Fall mit seinem allgemeinen identisch wird, also der allgemeinste mögliche ist. In diesem Falle kann man aber leicht zeigen, daß sich auch die Schrödingergleichung separieren läßt, und zwar in der Form

$$\sqrt{\varphi_j}\frac{\partial}{\partial q_j}\sqrt{\varphi_j}\frac{\partial\psi_j}{\partial q_j} + \frac{8\pi^2}{[h]^2}(E\Phi_j - \varphi_j V_j)\psi_j = \alpha_j\psi_j \quad (j=1,\,2;\ \alpha_1 = -\alpha_2), \tag{9}$$

während die entsprechende Lösung von (4) lautet:

$$\varphi_j\left(\frac{\partial S_j}{\partial q_j}\right)^2 = 2(E\Phi_j - \varphi_j V_j) + \alpha_j.$$

Im zweidimensionalen Falle ist also die Schrödingergleichung immer separierbar, wenn es die Hamiltonsche ist.

---

* Dabei ist vorausgesetzt, daß ns/m und nt/m nicht ganze Zahlen sind.

** P. Staeckel, Math. Ann. **42**, 537 (549), 1893.

Andere einfache Fälle liegen vor, wenn sich die Variablen in Gruppen von je zweien einteilen lassen, so daß gilt:

$$h_j^2 = \frac{\varphi_j}{\Phi_j + \Phi_{j+1}}, \quad h_{j+1}^2 = \frac{\varphi_{j+1}}{\Phi_j + \Phi_{j+1}}, \tag{10}$$

während in den anderen h weder q_j noch q_{j+1} vorkommen. Außerdem können h_s vorkommen, die nur q_s enthalten. Dann ist das Resultat der Aufspaltung wieder (9) mit der Änderung, daß an Stelle von E die Konstante E_j tritt ($\sum_j E_j = E$), und daß $\alpha_j = -\alpha_{j+1}$ für die zu Paaren angeordneten und für die einzelnen ist. Es sei bemerkt, daß der Ausdruck (8) allgemeiner ist als es bei natürlichen Koordinaten möglich ist. Setzt man nämlich die Bedingung dafür ein, daß das Linienelement

$$ds^2 = \sum \frac{1}{h_j^2} dq_j^2$$

durch Punkttransformation aus dem Cartesischen hervorgeht*, so zeigt sich, daß das überhaupt nicht für die allgemeine Form, sondern nur für (10) zu erreichen ist.

Ein weiterer praktisch wichtiger Fall ist der folgende:

$$\left.\begin{aligned} h_1 &= \varphi_1(q_1), \\ h_2 &= \Phi_1(q_1)\,\varphi_2(q_2), \\ h_3 &= \Phi_1(q_1)\,\Phi_2(q_2)\,\varphi_3(q_3), \\ h_N &= \Phi_1(q_2)\ldots\Phi_{N-1}(q_{N-1})\,\varphi_N(q_N). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Dieses Beispiel ist schon von Brillouin** behandelt worden.

Die Bedeutung dieses Falles liegt darin, daß er z. B. Polarkoordinaten umfaßt:

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \sqrt{m}^{-1}, \quad \Phi_1 = r^{-1}, \quad \Phi_2 = \sin^{-1}\vartheta.$$

Baltimore (*Md.*), Physikalisches Institut, Johns Hopkins University.

* Z. B. F. D. Murgnaghan, Vectoranalysis and the theory of Relativity, Baltimore, Johns Hopkins Press, 1922. S. 104.

** L. Brillouin, C. R. **183**, 270, 1926.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen im Bogenspektrum des Rheniums.

Von **Walter Meidinger** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1931.)

Im Bogenspektrum des Re werden zwischen 2600 bis 3500 Å und 4040 bis 5300 Å eine Anzahl von Linien mit einer Genauigkeit von etwa ± 0,1 Å für chemisch-spektroskopische Zwecke ausgemessen.

In neuerer Zeit sind die optische* und Röntgenspektralanalyse** wiederholt zur qualitativen und vor allem auch quantitativen Bestimmung sehr geringer Mengen eines Elements in Präparaten, Mineralien usw. herangezogen worden. Für diese Zwecke ist die Kenntnis der stärksten Linien im optischen bzw. Röntgenspektrum der Elemente notwendig, und zwar genügt im optischen Spektrum hierbei im allgemeinen eine Genauigkeit der Wellenlängen von ± 0,1 Å.

Für das Element Rhenium ist das *Röntgenspektrum*** gut bekannt und für den qualitativen und quantitativen Nachweis des Rheniums vielfach verwendet worden. Für das *optische Bogenspektrum* hat bereits I. Noddack**** die drei starken Linien bei 3460 Å als sehr charakteristisch angegeben. Es erschien wünschenswert, die Wellenlängen einer größeren Zahl weiterer Linien in der für spektralanalytische Zwecke erforderlichen Genauigkeit möglichst bald zu ermitteln, um die optisch-spektralanalytische Bestimmung des nunmehr auch im Handel befindlichen Elements Rhenium zu erleichtern.

Die vorliegende Arbeit enthält Messungen der Wellenlängen im Bogenspektrum des Rheniums im Gebiet von 2600 bis 3500 und 4040 bis 5300 Å.

Der Rheniumbogen wurde, da Materialien wie Stäbe oder Drähte aus kompaktem Rhenium zurzeit noch schwer zu beschaffen sind, mit Rheniummetallpulver† auf folgende Weise erzeugt: Der Rheniumbogen ging zwischen zwei Kohlen über, von denen die untere (positive) ausgebohrt und mit Re-Pulver ausgefüllt war.

---

* Vgl. z. B. W. Gerlach u. E. Schweitzer, Die quantitative chemische Emissionsspektralanalyse. Leipzig, Voss, 1930.

** Siehe z. B. W. Noddack, I. Tacke u. O. Berg, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 405ff. (Auffindung von Re und Ma mit Hilfe der Röntgenspektralanalyse).

*** Siehe z. B. H. Beuthe, ZS. f. Phys. **46**, 873, 1928; **50**, 762, 1928.

**** I. Noddack, ZS. f. Elektrochem. **34**, 360, 1928.

† Für Überlassung des sehr reinen Re-Pulvers danke ich Herrn Dr. Noddack.

Bei dieser Art der Entstehung des Rheniumbogens und bei dem sehr hohen Schmelzpunkt des Re von 3410° C*) ist zu erwarten, daß nicht alle Linien des Re-Bogens sichtbar werden. Weiterhin wird das Messen im Gebiet der durch die Kohlen erzeugten Stickstoffbanden sehr erschwert. Aus diesen Gründen ist erstens wahrscheinlich nur ein Teil der Re-Linien in den oben angegebenen Spektralbereichen erfaßt worden und zweitens ist das Gebiet zwischen 3500 bis 4040 Å zunächst unberücksichtigt gelassen worden. Schließlich traten durch Anwendung der Kohlen infolge geringen Fe-Gehalts der Kohlen im Re-Spektrum Fe-Linien auf, welche Re-Linien verdeckt haben können. Diese Fe-Linien traten im Re-Spektrum um so intensiver auf, als infolge des sehr hohen Schmelzpunktes des Re eine sehr lange Exposition bei der Aufnahme des Re-Bogens notwendig war. Bei der großen Differenz der Schmelzpunkte und also auch Verdampfungsgeschwindigkeiten des Re und Fe ist es erklärlich, daß bei Vorhandensein von Re und Fe nebeneinander (auch bei relativ zum Rhenium sehr geringen Eisenmengen) die Fe-Linien auf der photographischen Platte bereits sehr stark hervortreten, wenn die Re-Linien gerade mit genügender Intensität sichtbar werden.

Die Auswertung der Re-Linien geschah durch vergleichende Messungen der Linien im Re- und Fe-Bogen. (Der Fe-Bogen wurde in der gleichen Weise wie der Re-Bogen mit reinstem Fe-Pulver hergestellt.) Jede Re-Linie wurde auf zwei möglichst eng der Re-Linie benachbarte Fe-Linien bezogen. Zwischen den Fe- und Re-Linien wurde linear interpoliert. Die Abstände der Linien wurden mit einem Komparator von Zeiss bis auf 10^{-3} mm gemessen.

Die Aufnahmen wurden ausgeführt mit einem Quarzspektrographen von Hilger und einem in der Phys.-Techn. Reichsanstalt gebauten Glasspektrographen**. Die Dispersion des Quarzspektrographen betrug in dem ausgemessenen Gebiet (2600 bis 3500 Å) 8 bis 25 Å/mm; die des Glasspektrographen zwischen 4040 bis 5300 Å betrug 10 bis 30 Å/mm.

Re- und Fe-Spektrum wurden in der üblichen Weise untereinander durch vertikale Verschiebung einer Spaltblende aufgenommen.

Der Spalt wurde mit Hilfe einer Quarzlinse ausgeleuchtet. Diese entwarf ein scharfes Bild des Bogens auf den Spalt, so daß allein das Licht des Bogens und nicht das der Kohlen den Spalt direkt beleuchtete.

---

* I. u. W. Noddack, Deutsche Forschung (Aus der Arbeit der Notgemeinschaft), Heft 15, S. 104, 1930.

** Für Überlassung des Spektrographen danke ich Herrn Prof. Gehrcke

Tabelle 1. Messungen im Ultraviolett.

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
3483,0	23,1	− 0,9	3482,2	s.
76,7	23,0	+ 5,5		
83,0	23,1	− 2,8	$80{,}2_5$	m.
76,7		+ 3,6		
71,3	22,9	− 3,6	$67{,}7_5$.	m.
65,9		+ 1,9		
65,9	22,8	− 1,1	$64{,}8_5$	*sehr stark*
52,3	22,7	+ 12,6		
65,9	22,7	− 5,4	$60{,}5_5$	*sehr stark*
52,3		+ 8,3		
52,3	22,5	− 0,4	$51{,}8_5$	*sehr stark*
50,3		+ 1,5		
50,3	22,4	− 1,0	49,3	m.
47,3		+ 2,0		
40,6	22,2	− 3,1	37,5	m.
31,8	22,1	+ 5,8		
22,7	21,9	− 3,4	$19{,}3_5$	m.
18,3		+ 1,1		
18,3	21,7	− 0,1	$18{,}1_5$	s.
13,1		+ 5,0		
13,1	21,6	− 3,1	$09{,}9_5$	s.
07,1		+ 2,8		
13,1	21,6	− 4,5	08,6	s.
07,1		+ 1,5		
07,1	21,5	− 1,3	$05{,}8_5$	m.
04,4		+ 1,5		
3392,5	21,1	− 2,8	3389,7	m.
84,0		+ 5,7		
92,5	21,1	− 6,8	85,7	m.
84,0		+ 1,7		
92,5	21,1	− 8,3	84,2	s.
84,0		+ 0,2		
80,1	21,0	− 0,9	$79{,}1_5$	m.
78,7		+ 0,4		
78,7	20,9	− 1,4	$77{,}3_5$	m.
70,8		+ 6,6		
09,5	20,7	− 2,0	$67{,}5_5$	s.
66,9		+ 0,7		
66,9	20,7	− 1,2	$65{,}6_5$	s.
55,2	20,6	+ 10,4		
66,9	20,6	− 4,3	$62{,}5_5$	m.
55,2		+ 7,3		
66,9	20,6	− 6,0	$60{,}8_5$	s.
55,2		+ 5,6		
66,9	20,6	− 9,0	$57{,}8_5$	s.
55,2		+ 2,6		
55,2	20,5	− 2,3	52,9	s.
51,5		+ 1,4		
51,5	20,4	− 1,9	$49{,}6_5$	s.
47,9		+ 1,8		
47,9	20,3	− 1,8	$46{,}1_5$	m.
42,2		+ 4,0		

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
3347,9	20,3	− 3,7	3344,2$_5$	m.
42,2		+ 2,1		
42,2	20,3	− 4,1	38,0$_5$	m.
37,7		+ 0,3		
37,7	20,3	− 2,5	35,3	m.
28,9	20,1	+ 6,5		
37,7	20,2	− 6,5	31,3	m.
28,9	20,1	+ 2,5		
23,7	19,9	− 1,4	22,2$_5$	m.
14,7	19,8	+ 7,5		
14,7	19,7	− 0,9	13,8$_5$	m.
10,4		+ 3,5		
14,7	19,7	− 2,6	12,1$_5$	m.
10,4		+ 1,8		
10,4	19,6	− 2,3	08,1$_5$	m.
06,0		+ 2,2		
06,0	19,5	− 2,5	03,4$_5$	m.
98,1		+ 5,3		
06,0	19,5	− 4,4	01,5$_5$	m.
98,1		+ 3,4		
3298,1	19,5	− 1,4	3296,7	m.
91,0		+ 5,7		
98,1	19,5	− 3,5	94,6	m.
91,0		+ 3,6		
86,8	19,2	− 1,5	85,3$_5$	m.
80,3		+ 5,1		
80,3	19,0	− 2,6	77,7	m.
74,1		+ 3,6		
71,0	18,9	− 2,7	68,3$_5$	st.
65,3		+ 3,1		
71,0	18,9	− 4,4	66,6	m.
65,3		+ 1,3		
65,3	18,7	− 2,9	62,4$_5$	m.
60,0		+ 2,5		
65,3	18,7	− 4,1	61,2$_5$	m.
60,0		+ 1,3		
60,0	18,7	− 0,7	59,4	s.
54,4		+ 5,1		
60,0	18,7	− 1,3	58,8	s.
54,4		+ 4,5		
54,4	18,6	− 2,2	52,1	s.
47,3		+ 4,7		
44,2	18,4	− 3,1	41,1$_5$	s.
39,4		+ 1,8		
39,4	18,3	− 1,9	37,5	s.
33,1		+ 4,4		
94,4	18,3	− 3,5	35,9	m.
33,1		+ 2,8		
31,0	18,2	− 2,3	28,6$_5$	m.
25,8		+ 2,8		
31,0	18,2	− 3,5	27,4$_5$	m.
25,8		+ 1,6		
05,4	17,8	− 1,2	04,2	m.
00,5		+ 3,7		

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
3199,5	17,6	− 1,0	3198,5	m.
96,9		+ 1,6		
96,9	17,5$_5$	− 2,5	94,4$_5$	m.
93,3		+ 1,2		
93,3	17,5	− 1,1	92,3	m.
91,7		+ 0,7		
91,7	17,5	− 0,7	90,9$_5$	m.
88,8		+ 2,1		
91,7	17,5	− 1,6	90,0$_5$	s.
88,8		+ 1,2		
88,8	17,4$_5$	− 3,1	85,7$_5$	m.
84,9		+ 0,9		
80,2	17,4	− 1,6	78,6	m.
78,0		+ 0,6		
78,0	17,3	− 0,4	77,6	m.
75,4		+ 2,2$_5$		
75,4	17,3	− 0,8	74,6$_5$	st.
73,7		+ 1,0		
73,7	17,2	− 0,5	73,1	m.
71,3		+ 1,7		
71,3	17,2	− 3,0	68,3$_5$	st.
67,9		+ 0,5		
67,9	17,1	− 3,7	64,3	m.
60,7		+ 3,7		
60,7	17,0	− 2,6	58,1$_5$	m.
57,0		+ 1,2		
57,0	16,9$_5$	− 3,4	53,7	m.
53,2		+ 0,6		
53,2	16,9	− 1,5	51,7	m.
51,3		+ 0,4		
42,5	16,7	− 1,3	41,2$_5$	m.
34,1	16,6	+ 7,2		
42,5	16,6	− 2,8	39,7	m.
34,1		+ 5,6		
42,5	16,6	− 8,4	34,1$_5$	m.
34,1		+ 0,1		
29,3	16,4$_5$	− 0,5	28,8$_5$	m.
25,7		+ 3,1$_5$		
25,7	16,3$_5$	− 2,4	23,2$_5$	m.
19,5		+ 3,7		
25,7	16,3$_5$	− 4,2	21,4$_5$	m.
19,5		+ 1,9		
19,5	16,3	− 1,3	18,2	st.
16,6		+ 1,6		
16,6	16,2	− 5,8	10,8$_5$	st.
00,7		+ 10,2		
16,6	16,2	− 7,8	08,9	st.
00,7		+ 8,3		
16,6	16,2	− 12,0	04,6$_5$	m.
00,7		+ 4,0$_5$		
16,6	16,2	− 13,6	03,1	m.
00,7		+ 2,5		
3098,2	15,9	− 2,5	3095,7	s.
93,8		+ 1,9		

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
3098,2	15,9	− 3,3	3095,9$_5$	m.
93,8		+ 1,2		
91,6	15,8	− 1,6	89,9$_5$	s.
83,7		+ 6,2		
91,6	15,8	− 2,8	88,7$_5$	st.
83,7		+ 5,0		
91,6	15,8	− 4,5	87,0$_5$	s.
83,7		+ 3,3		
91,6	15,8	− 7,4	84,1$_5$	s.
83,7		+ 0,4		
83,7	15,7	− 1,4	82,3$_5$	m.
82,1		+ 0,3		
83,7	15,6	− 4,9	78,8	s.
75,7		+ 3,1		
75,7	15,5$_5$	− 2,8	72,9$_5$	m.
68,2		+ 4,8		
75,7	15,5$_5$	− 4,0	71,7$_5$	s.
68,2		+ 3,6		
75,7	15,5$_5$	− 4,6	71,1$_5$	m.
68,2		+ 3,0		
75,7	15,5$_5$	− 5,8	69,9$_5$	m.
68,2		+ 1,8		
68,2	15,4	− 6,5	61,7$_5$	s.
59,1		+ 2,7		
68,2	15,4	− 7,8	60,4	m.
59,1		+ 1,3		
55,3	15,3	− 0,4	54,8$_5$	s.
53,1		+ 1,7		
55,3	15,3	− 1,7$_5$	53,5	s.
53,1		+ 0,3		
47,6	15,1$_5$	− 3,5	44,0	s.
41,7		+ 2,2		
41,7	15,0	− 0,9	40,9	s.
40,4		+ 0,6		
40,4	15,0	− 0,4	40,0	s.
37,4		+ 2,6		
37,4	14,9	− 0,9	36,6	s.
31,6		+ 5,1		
37,4	14,9	− 4,7	32,7$_5$	s.
31,6		+ 1,2		
31,6	14,8$_5$	− 1,0	30,6	m.
30,2		+ 0,4		
24,0	14,7	− 1,1	22,8	s.
20,6		+ 2,1		
24,0	14,7$_5$	− 2,2	21,7	m.
20,6		+ 1,0		
20,6	14,7	− 4,2	16,5	m.
16,2		+ 0,4		
16,2	14,6	− 3,1	13,1$_5$	m.
11,5		+ 1,7		
16,2	14,6	− 4,3	11,9	m.
11,5		+ 0,4$_5$		
07,2	14,4$_5$	− 0,8	06,4	m.
03,0		+ 3,4		

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
3007,2		− 3,1		
03,0	14,4$_5$	+ 1,1	3004,1	st.
2994,4		− 2,0		
91,6	14,3$_5$	+ 0,7	2992,3$_5$	st.
90,4		− 2,0		
87,3	14,2$_5$	+ 1,1$_5$	88,4	m.
83,6		− 1,4		
81,4	14,1	+ 0,7	82,1$_5$	s.
81,4		− 0,5		
76,1	14,1	+ 4,6	80,8	m.
81,4		− 3,2		
76,1	14,1	+ 1,9	78,1	m.
76,1		− 1,1		
73,2	14,0	+ 1,9	75,0$_5$	m.
70,1		− 2,2		
66,9	13,9	+ 1,1	67,9$_5$	m.
66,9		− 1,0		
65,2	13,8$_5$	+ 0,6	65,8$_5$	st.
65,2		− 2,9		
60,0	13,8	+ 2,3	62,3	m.
65,2		− 3,5		
60,0	13,8	+ 1,7	61,7	s.
53,9		− 3,0		
50,4	13,6	+ 0,4	50,8$_5$	m.
44,4		− 1,3		
41,3	13,5	+ 1,8	43,1	st.
33,1		− 2,5		
29,0	13,4$_5$	+ 1,6	30,6	m.
33,1		− 3,5		
29,0	13,4	+ 0,5	29,5$_5$	s.
29,0		− 1,6		
26,6	13,3	+ 0,8	27,4	st.
25,4		− 0,3		
23,3	13,2$_5$	+ 1,7	25,0$_5$	s.
25,4		− 0,8		
23,3	13,2$_5$	+ 1,2	24,5$_5$	m.
12,3		− 2,4		
07,5	13,0	+ 2,3	09,8$_5$	st.
07,5		− 1,5		
01,9	12,9$_5$	+ 4,1	06,0	m.
07,5		− 2,0		
01,9	12,9$_5$	+ 3,5	05,4$_5$	m.
07,5		− 5,1		
01,9	12,9$_5$	+ 0,5	02,4	m.
2899,4		− 3,4		
95,0	12,8	+ 0,8	2895,8	st.
94,5		− 2,8		
87,8	12,7	+ 4,0	91,7$_5$	s.
87,8		− 0,2		
77,3	12,6$_5$	+ 10,1	87,5	st.
87,8		− 3,3		
77,3	12,6$_5$	+ 7,0	84,4	s.
87,8		− 4,4		
77,3	12,6$_5$	+ 5,9	83,3	m.

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
2872,3	12,4	− 0,6	2871,7	s.
69,3		+ 2,4		
69,3	12,4	− 2,2	67,1	m.
66,6		+ 0,5		
51,8	12,1	− 1,2	50,7	m.
45,6		+ 5,2		
44,0	12,0	− 1,0	43,1	m.
39,5		+ 3,7		
38,1	11,9$_5$	− 0,7	37,4	s.
35,5		+ 1,9		
35,5	11,9	− 1,4	34,0$_5$	m.
32,4		+ 1,6		
28,8	11,8	− 1,4	27,4	s.
25,6		+ 1,8		
23,3	11,7	− 3,4	19,8$_5$	st.
19,3		+ 0,5		
17,5	11,6	− 0,5	16,9$_5$	s.
15,5		+ 1,4		
17,5	11,6	− 1,2	16,2$_5$	s.
15,5		+ 0,7		
15,5	11,6	− 0,8	14,7	m.
13,3		+ 1,4		
15,5	11,6	− 1,5	14,0	s.
13,3		+ 0,7		
2794,7	11,2$_5$	− 3,5	2791,2	m.
88,1		+ 3,1		
94,7	11,2$_5$	− 3,9	90,8$_5$	s.
88,1		+ 2,8		
88,1	11,2	− 1,6	86,5	s.
83,7		+ 2,8		
88,1	11,2	− 3,0	85,0$_5$	s.
83,7		+ 1,3		
83,7	11,1$_5$	− 0,2	83,4$_5$	m.
81,8		+ 1,6		
73,2	11,0	− 0,2	73,0	s.
72,1		+ 0,9		
72,1	10,9$_5$	− 1,6	70,4$_5$	m.
67,5		+ 2,9		
64,3	10,9	− 0,5	63,8	m.
63,1		+ 0,7		
59,8	10,8$_5$	− 1,8	58,0	m.
57,3		+ 0,7		
53,3	10,7$_5$	− 0,4	52,9	m.
50,1		+ 2,8		
49,3	10,7	− 1,9	47,4	m.
47,0		+ 0,4		
33,6	10,4	− 0,6	32,9$_5$	m.
27,5		+ 5,4		
33,6	10,4	− 1,4	32,1$_5$	st.
27,5		+ 4,6		
33,6	10,4	− 2,0	31,5$_5$	m.
27,5		+ 4,0		
23,6	10,3	− 0,9	22,7	m.
20,9		+ 1,8		

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
2723,6	10,3	− 1,4	2722,2	s.
20,9		+ 1,3		
19,0	10,2$_5$	− 3,6	15,4	st.
14,4		+ 1,0		
14,4	10,2	− 1,4	13,0	s.
11,7		+ 1,3		
14,4	10,2	− 2,0	12,4	s.
11,7		+ 0,7		
06,0	10,1	− 1,7	04,3	m.
03,9		+ 0,4		
2699,1	10,0	− 1,8	2697,2$_5$	m.
97,0		+ 0,2		
92,6	9,9	− 1,9	90,6$_5$	s.
89,8		+ 0,8		
92,6	9,9	− 2,5	90,0$_5$	s.
89,8		+ 0,2		
89,2	9,9	− 0,8	88,4	m.
84,0		+ 4,5		
84,0	9,8	− 0,5$_5$	83,5$_5$	m.
81,6		+ 2,0		
80,5	9,7	− 0,6	79,9	m.
79,1		+ 0,8		
79,1	9,7	− 1,3	77,7$_5$	s.
75,3		+ 2,4		
79,1	9,6$_5$	− 2,0	77,0	s.
75,3		+ 1,6		
75,3	9,6$_5$	− 1,0	74,3	st.
73,2		+ 1,1		
73,2	9,6	− 0,4	72,7$_5$	s.
69,5		+ 3,2		
73,2	9,6	− 1,3	71,8$_5$	m.
69,5		+ 2,3		
73,2	9,6	− 2,4	70,7$_5$	s.
69,5		+ 1,2		
73,2	9,6	− 2,9	70,2$_5$	s.
69,5		+ 0,7		
64,7	9,4$_5$	− 1,1	63,5$_5$	m.
56,2		+ 7,3		
56,2	9,4	− 2,0	54,1	m.
51,7		+ 2,3		
56,2	9,4	− 3,2	53,9$_5$	s.
51,7		+ 0,2		
56,2	9,4	− 4,1	52,0	m.
51,7		+ 0,2		
51,7	9,3	− 2,6	49,1	m.
47,6		+ 1,5		
47,6	9,3	− 0,4	47,1	m.
44,0		+ 3,0		
44,0	9,3	− 1,2	42,8	m.
41,6		+ 1,2		
44,0	9,2	− 1,2	42,7$_5$	m.
41,6		+ 1,1		
41,6	9,2	− 4,9	36,6$_5$	st.
36,5		+ 0,1		

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
2635,8	9,1	− 2,2	2633,5$_5$	m.
32,6		+ 0,9		
23,5	9,0	− 0,8	22,6$_5$	m.
20,4		+ 2,2		
20,4	8,9	− 0,5	19,8$_5$	m.
17,6		+ 2,2		
11,9	8,8	− 0,3	11,5$_5$	m.
07,1		+ 4,4		
11,9	8,8	− 3,3	08,5$_5$	m.
07,1		+ 1,4		
05,7	8,7	− 1,7	03,9$_5$	m.
2599,6		+ 4,3		
05,7	8,7	− 5,6	00,0$_5$	m.
99,6		+ 0,4		
98,4	8,6	− 1,5	2596,9$_5$	m.
94,0		+ 3,0		
98,4	8,6	− 2,0	96,4$_5$	s.
94,0		+ 2,5		
98,4	8,6	− 3,1	95,4	m.
94,0		+ 1,5		
98,4	8,6	− 3,4	95,0$_5$	s.
94,0		+ 1,1		

Tabelle 2. Messungen im sichtbaren Teil des Spektrums.

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
4045,8	9,2	+ 1,4	4047,2	m.
58,2	9,3	− 11,0		
45,8	9,3	+ 12,0	57,8	m.
58,2	9,4	− 0,4		
58,2	9,4	+ 1,1	59,3$_5$	m.
63,6		− 4,2		
58,2	9,4	+ 2,0	60,2$_5$	s.
63,6		− 3,3		
74,8	9,6	+ 1,1	75,8$_5$	m.
76,6		− 0,8		
4220,3	11,4	+ 0,8	4221,1	st.
22,3		− 1,2		
38,8	11,7	+ 2,6	41,4$_5$	m.
45,3	11,7$_5$	− 3,8		
54,5	11,9	+ 1,3	55,7$_5$	s.
60,5	12,0	− 4,8		
54,5	11,9	+ 3,3	57,7$_5$	*sehr stark*
60,5	12,0	− 2,8		
82,4	12,3	+ 0,8	83,2$_5$	st.
85,4		− 2,2		
4302,2	12,6	+ 0,6	4302,8	st.
05,4		− 2,6		
02,2	12,6	+ 2,4	04,6	m.
05,4		− 0,8		

Bezugslinien λ_{Fe}	D Å pro mm	Δ Å	λ_{Re}	J
4315,1	12,8	+ 3,7	4318,7	st.
25,8	12,9	− 7,2		
25,8	13.0	+ 6,5	32,3	st.
$37,0_5$		− $4,7_5$		
91,0	13,9	+ 1,2	92,2	m.
4400,1	14,0	− 7,9		
4391,0	$13,9_5$	+ 3,3	94,3	st.
4400,1	14,0	− 5,8		
04,8	$14,1_5$	+ 1,6	4406,3	m.
07,7		− 1,5		
22,6	14,4	+ 2,7	$25,2_5$	st.
27,3		− 2,1		
94,6	15,5	+ 18,4	4513,0	*sehr stark*
4517,5	15,7	− 4,5		
4494,6	15,5	+ 21,6	$16,1_5$	m.
4517,5	15,7	− 1,4		
17,5	15,8	+ 4,7	22,2	st.
25,1	15,9	− 2,9		
52,5	16,3	+ 1,1	53,7	st.
56,1		− 2,3		
4602,9	17,1	+ 2,5	4605,4	m.
07,6		− 2,2		
02,9	17,1	+ 3,9	06,8	s.
07,6		− 0,8		
4788,8	20,0	+ 2,8	4791,6	st.
89,7		− 1,9		
4881,7	21,5	+ 7,4	$4889,1_5$	*sehr stark*
90,2		− 2,1		
4910,0	22,1	+ 4,6	4914,7	s.
19,0		− 4,2		
20,5	$22,2_5$	+ 3,3	23,9	m.
24,8		− 0,8		
24,8	22,4	+ 9,3	$34,1_5$	m.
38,8	22,5	− 4,6		
6137,0	52,2	+ 24,8	$6161,7_5$	m.
91,6	52,7	− 29,9		

Der Re- bzw. Fe-Bogen wurde in allen Fällen mit 110 Volt Gleichstrom und 3 bis 4 Amp. Stromstärke betrieben. Als Kohlen wurden „Homogene Reinkohlen" der Fa. Gebr. Siemens, Berlin-Lichtenberg, verwandt. Sie ergaben bei einer Leeraufnahme nur einige Fe-Linien, waren also weitgehend rein.

Die nach der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise erhaltenen Wellenlängenwerte dürften im allgemeinen mit einem Fehler von $\pm$ 0,1 Å behaftet sein. Sie sind in der Tabelle 1 (ultraviolettes Gebiet) und Tabelle 2 (sichtbares Gebiet) zusammengestellt. In den Tabellen sind verzeichnet in der

1. Spalte: Die Fe-Linien, auf welche die Re-Linien bezogen wurden;

2. Spalte: Jeweilige Dispersion der Spektrographen;

3. Spalte: Aus Abstandsmessung und Dispersion berechnete Abstände der Fe- und Re-Linien in Å.

4. Spalte: Die aus beiden Messungen gemittelte Wellenlänge der Re-Linien in Å.

5. Spalte: Die ungefähren Intensitäten der Linien. Es wird unterschieden zwischen schwach (s), mittel (m) und stark (st).

Fig. 1.

Fig. 2.

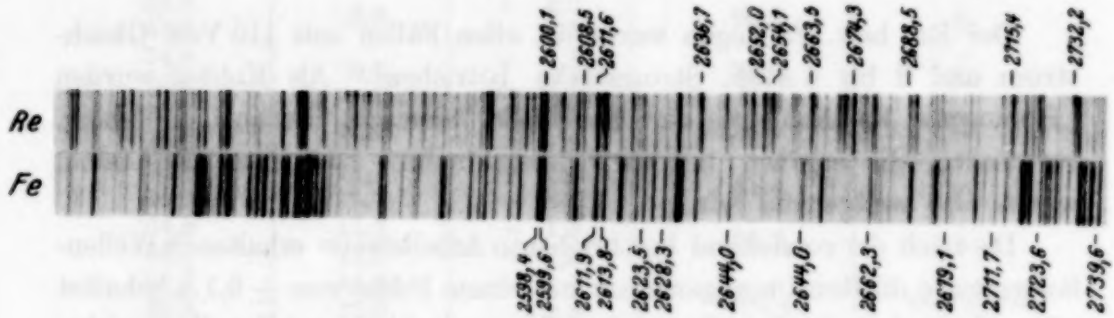


Fig. 3.

Die Fig. 1 bis 6 geben die ausgemessenen Teile des Spektrums in einer etwa 4fachen Vergrößerung mit eingeschriebenen stärksten Linien wieder. Man erkennt auch hier — besonders im optischen Teil des Spektrums

(Fig. 4 bis 6) — das Vorhandensein von Fe-Linien im Re-Spektrum, die, wie oben bereits eingehend erörtert, aus den Bogenkohlen stammen.

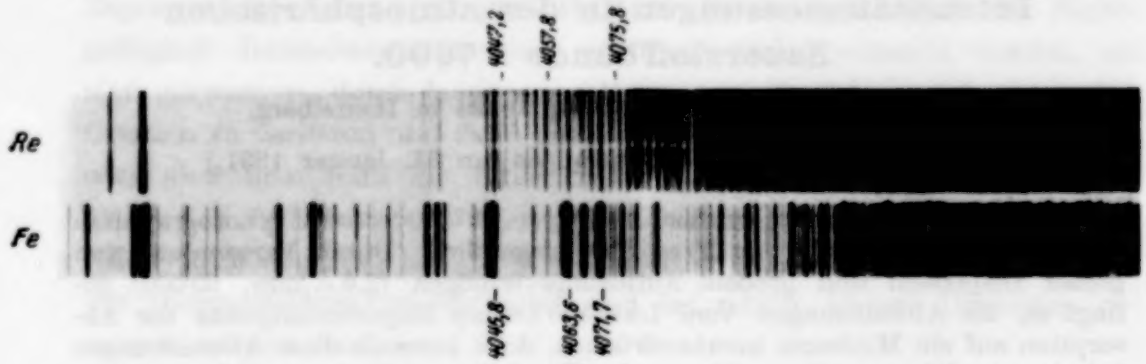


Fig. 4.

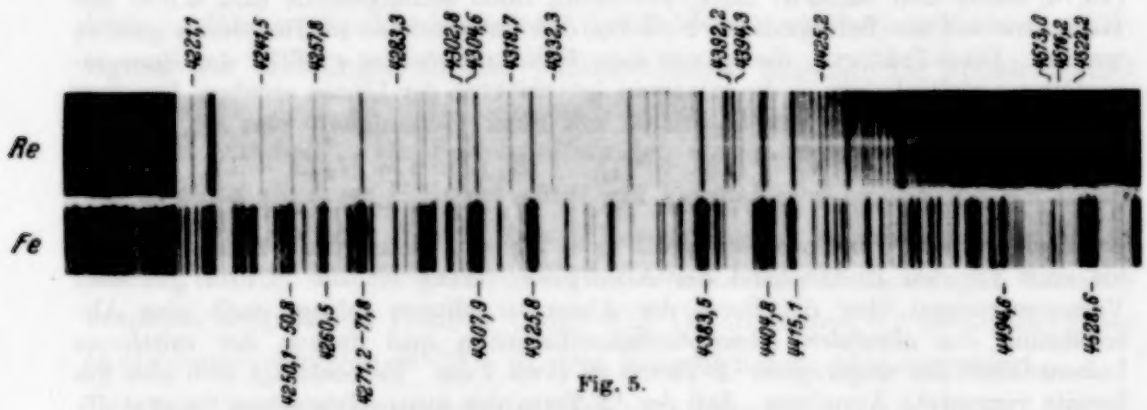


Fig. 5.

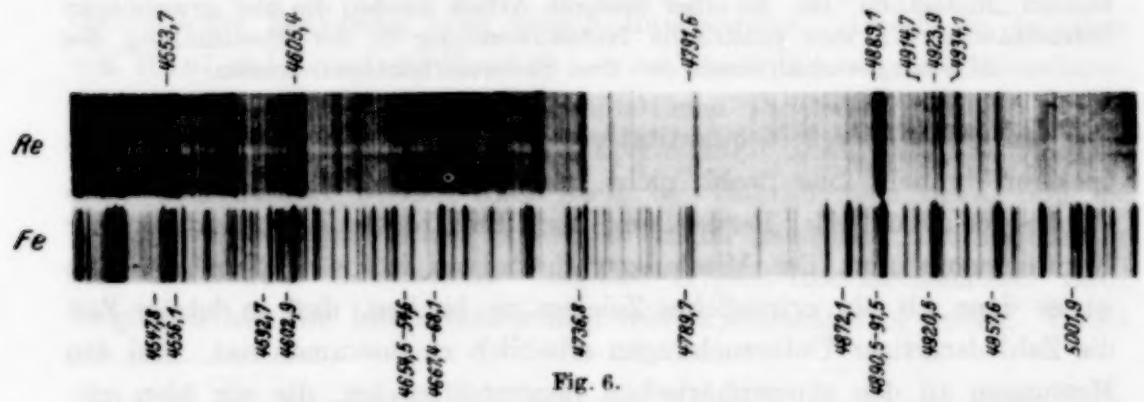


Fig. 6.

Anmerkung bei der Korrektur. Neuerdings hat W. F. Meggers (Dureau of Stand.) Phys. Rev. **37**, 219, 1931 in einer vorläufigen Mitteilung Wellenlängen und Intensitäten von ungefähr zehn der stärksten Linien im Sichtbaren und Ultraviolett, die zum größten Teil in den obigen Tabellen enthalten sind, veröffentlicht. Meggers hält neben den drei Linien bei 3460 Å die Linie 4889,1 für die letzte Linie des Re.

Intensitätsmessungen in der atmosphärischen Sauerstoffbande λ 7600.

Von **W. H. J. Childs*** und **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1931.)

Die Intensitätsmessungen an der *A*-Gruppe λ 7600 werden photographisch nach der Rastermethode von Frerichs ausgeführt. Durch Verwendung von großer Dispersion und großem Auflösungsvermögen (2,6 Å/mm, 80000) gelingt es, die Abweichungen vom Lambertschen Exponentialgesetz der Absorption auf ein Minimum herabzudrücken, doch konnten diese Abweichungen bei der Ausführung dieser Messungen an *drei* verschiedenen Schichtdicken (13,70, 32,80 und 62,35 m Luft) immerhin noch sichergestellt und durch die Korrektur auf die Schichtdicke Null bei den Intensitäten in Rechnung gesetzt werden. Die *i*-Faktoren, die — mit dem Boltzmannfaktor $e^{-E/kT}$ der Energieverteilung multipliziert — die relativen Intensitäten der Linien ergeben, konnten so für die vier Zweige der O_2-Bande mit einer Genauigkeit von 2% zu

$$R_1(J)\colon\ i = {}^1/_2(J + {}^1/_2), \qquad R_2(J)\colon\ i = {}^1/_2(J - 1),$$
$$P_1(J)\colon\ i = {}^1/_2(J + {}^1/_2), \qquad P_2(J)\colon\ i = {}^1/_2(J + 2)$$

ermittelt werden. Die Summenregel $\Sigma\, i_J = 2J + 1$ ist sowohl für den Anfangs- als auch für den Endzustand der Absorption streng erfüllt. Unter gewissen Voraussetzungen über die Form der Absorptionslinien gelingt auch eine Abschätzung des *absoluten* Absorptionskoeffizienten und daraus der mittleren Lebensdauer des angeregten $^1\Sigma$-Terms zu etwa 7 sec. Es bestätigt sich also die bereits vermutete Annahme, daß der $^1\Sigma$-Term der atmosphärischen Sauerstoffbanden „metastabil" ist. In einer weiteren Arbeit werden die hier gewonnenen Intensitätsformeln ihre praktische Nutzanwendung in der Bestimmung des Mischungsverhältnisses der drei Sauerstoffisotopen finden.

Auf die Wichtigkeit quantitativer Intensitätsmessungen an Bandenspektren braucht hier wohl nicht besonders hingewiesen zu werden, dienen sie doch zur Feststellung der Elektronentermcharaktere, der Kernmomente und des Mischungsverhältnisses isotoper Elemente. So ist es denn als ein erfreuliches Zeichen zu buchen, daß in letzter Zeit die Zahl derartiger Untersuchungen erheblich zugenommen hat. Bei den Messungen an den atmosphärischen Sauerstoffbanden, die wir hier mitteilen, galt es nun vorwiegend, drei Ziele zu verfolgen. Zunächst handelt es sich bei diesen Banden um *Absorptionsmessungen*, bei denen stets ein gewisses Mißtrauen in bezug auf die Zuverlässigkeit derartiger Messungen besteht. Dieses vollauf berechtigte Mißtrauen ist darauf zurückzuführen, daß bei der Feinheit der Absorptionslinien von Gasen in der Regel das

---

* Fellow der Rockefeller-Stiftung.

Auflösungsvermögen des Spektralapparates nicht ausreicht, um die Gültigkeit eines wichtigen Grundgesetzes der Absorption — des Lambertschen Exponentialgesetzes — zu gewährleisten. Da in diesem Falle der Nichtgültigkeit Intensitätsunterschiede stets zu klein gemessen werden, ist man gezwungen, durch langwierige Messungen die Schichtdicke in weiten Grenzen zu variieren und dann auf die Schichtdicke Null zu extrapolieren, oder aber man muß die Linienbreite durch Fremdgasdrucke erheblich über das Auflösungsvermögen des Spektralapparates hinaus steigern. Beide Methoden sind bei Ultrarotmessungen angewandt worden, wo stets mit thermoelektrischen Methoden und bei relativ kleiner Dispersion gemessen werden muß.

Der Versuch aber, die Abweichungen durch Anwendung wirklich leistungsfähiger Spektralapparate (große Konkavgitter) und durch Verlegung der Messungen in das photographisch zugängliche Spektralgebiet herabzudrücken, ist bei Bandenspektren unseres Wissens noch nicht gemacht worden*. Die Sauerstoffbanden stellen nun in dieser Beziehung ein in mehr als einer Hinsicht günstiges Versuchsobjekt dar und wir haben zwecks Feststellung dieser Abweichungen vom Lambertschen Gesetz und Sicherung der Zuverlässigkeit unserer Intensitätsmessungen die vollkommen aufgelösten Banden (siehe Fig. 1) mit einem 6,4 m-Konkavgitter (Auflösungsvermögen 80000) in drei Schichtdicken photographiert.

Der Intensitätsverlauf der Sauerstoffbanden bietet aber auch in theoretischer Beziehung noch manch Interessantes. Durch die Arbeiten von Hönl und London, Mulliken, van Vleck u. a. sind die Intensitätsformeln für die meisten Termkombinationen abgeleitet und durch eine Reihe von Intensitätsmessungen experimentell auch erhärtet worden. Eine Unsicherheit besteht aber noch bei Interkombinationen, und da gerade die atmosphärischen Sauerstoffbanden nach den Untersuchungen von Mulliken eine solche Singulett-Triplett-Interkombination sind, so galt es hier die Intensitätsformeln *rein experimentell* zu finden. Dabei

---

* Intensitätsmessungen an Absorptionsbanden liegen selbstverständlich schon vor, so z. B. A. Harvey u. F. A. Jenkins, Phys. Rev. **35**, 789, 1930 (Li_2); A. Elliott, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 638, 1930 (Cl_2); W. H. J. Childs u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 162, 1930 (C_2H_2). All diese Arbeiten gehen aber auf die Abweichungen vom Exponentialgesetz nicht ein und die Messungen zeigen demzufolge gegenüber der Erwartung zu niedrige Werte, die größtenteils auf die Nichtgültigkeit des Exponentialgesetzes zurückzuführen sind. Die Abweichungen betragen in diesen Fällen etwa 10 bis 20%. Bei den Alkalilinien prüft neuerdings W. Schütz das Exponentialgesetz, und zwar bei großen Dampfdichten; siehe ZS. f. Phys. **64**, 682, 1930; ZS. f. Astrophys. **1**, 300, 1930.

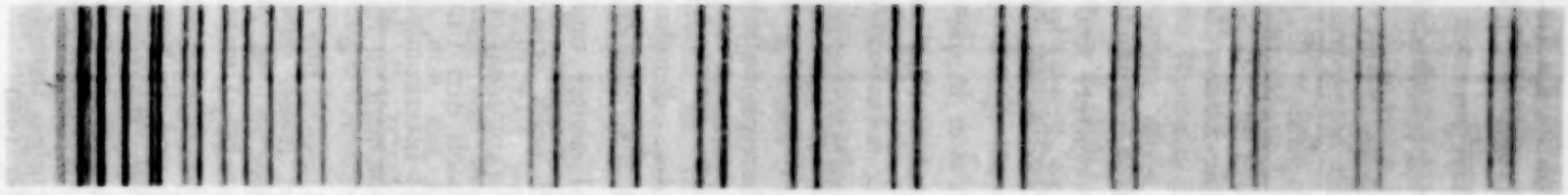


Fig. 1*. Atmosphärische Sauerstoffbande.

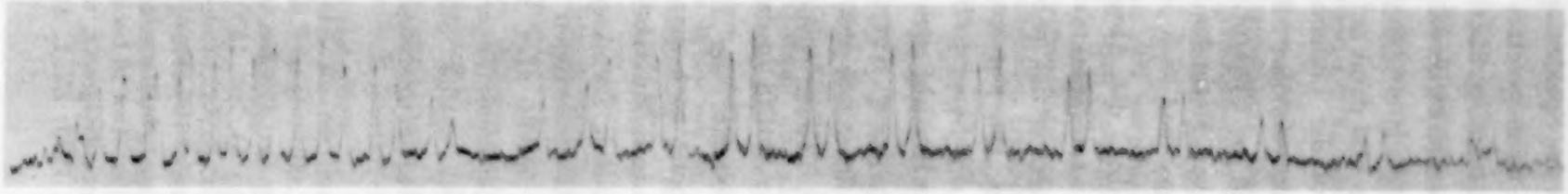


Fig. 2. Registrierkurve der *A*-Bande (62,35 m Luft).

* Um die Struktur der Banden zu zeigen, wurde wegen der besseren Reproduktionsmöglichkeit hier die *B*-Bande λ 6800 einer Sonnenaufnahme gewählt. Die Struktur der *A*-Bande ist mit dieser identisch (vgl. Fig. 2 und die Figg. 3 bis 5 der folgenden Arbeit).

konnten wir uns noch den großen Vorteil, den Absorptionsmessungen gegenüber Emissionsmessungen stets voraus haben, zunutze machen, daß nämlich thermodynamisches Gleichgewicht gesichert war und die Temperatur (Zimmertemperatur), die sonst bei Emissionsmessungen eine schwer zu bestimmende Unbekannte des Boltzmannfaktors ist, eindeutig festlag. Schließlich kam es bei diesen Untersuchungen auch noch darauf an, durch Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit des $^1\Sigma$-Terms aus den absoluten Absorptionskoeffizienten die Metastabilität dieses $^1\Sigma$-Terms nachzuweisen. Aus der Schwäche der Sauerstoffabsorption im Roten hatte man allerdings bereits mit Recht darauf geschlossen, daß es sich hier um einen „verbotenen" Übergang handelt. Der direkte, experimentelle Nachweis durch Bestimmung der mittleren Lebensdauer dieses Terms fehlte aber noch und wir können ihn hier bringen.

Vielleicht die wichtigste Nutzanwendung dieser Intensitätsmessungen glauben wir aber in der Bestimmung des Mischungsverhältnisses der drei Sauerstoffisotopen O^{16}, O^{17} und O^{18} zu sehen, denn dieses gestattet eine Berechnung des Atomgewichts des gewöhnlichen Sauerstoffs und setzt uns in die Lage, massenspektroskopisch ermittelte Atomgewichte mit den chemischen zu vergleichen. Auf diese Bestimmung werden wir in einer folgenden Arbeit zurückkommen.

1. Versuchsanordnung und Methode. Das rein Experimentelle an den Untersuchungen war denkbar einfach: Das Licht einer Wolframpunktlampe (Strombelastung 7 Amp.) wurde lediglich mit dem großen Gitter des Bonner Instituts in erster Ordnung (Dispersion 2,6 Å/mm) bei λ 7600 photographiert. Die Verwendung eines Absorptionsgefäßes war nicht notwendig, da der Sauerstoff der Zimmerluft bereits genügend Absorption lieferte. Bei dem bekannten Gehalt der Luft an O_2 (21%) ist die Umrechnung auf effektive Schichtdicke leicht. Als Plattenmaterial dienten durchweg die Kodak-Ultrarot-Platten (Neocyanin-Platten), die mit Ammoniak nach Vorschrift übersensibilisiert und mit Rodinal $^1/_{20}$ entwickelt wurden.

Die Schwärzungen der Platte werden dann mit einem Registrierphotometer eigener Konstruktion nach Mollscher Bauart (Thermosäule, Mollgalvanometer) ausregistriert (siehe Fig. 2).

Um die so erhaltenen Plattenschwärzungen in Intensitäten umrechnen zu können, wurden die Schwärzungskurven nach der Rastermethode von Frerichs* ermittelt. Diese Methode, die besonders bei

* R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925.

großen Dispersionen ihre Vorteile zeigt, nutzt bekanntlich den starken Astigmatismus der gewöhnlichen Gitteraufstellungen aus: Ein Strichraster, dessen Teilung (Silber auf Quarz, hergestellt von der Firma Zeiss, siehe Frerichs, l. c.) Durchlässigkeiten von 16 : 8 : 4 : 2 : 1 : 16 aufweist, kommt an die Stelle der horizontalen Brennlinie, d. h. auf die Tangente an den Rowlandschen Kreis, während sich der Spalt bekanntlich in der vertikalen Brennlinie, also auf dem Kreise befindet (Fig. 3). Auf diese Weise erhält man in der Kassette sechs scharfe Schwärzungsstreifen, deren Intensitäten sich wie die oben angegebenen Durchlässigkeiten verhalten (siehe Fig. 4). Voraussetzung ist allerdings, daß Raster, Spalt und Kassette voll ausgeleuchtet sind. Dieses wurde stets geprüft, konnte aber nur bei der kürzesten Lichtstrecke (13,70 m) erzielt werden, wo sich die Lichtquelle dicht beim Spalt befand. Bei den beiden anderen Schichtdicken

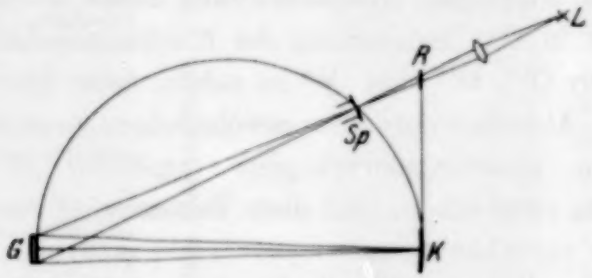


Fig. 3.

(32,80 und 62,35 m)* war es leider nicht mehr möglich, so daß hier ohne Raster gearbeitet werden mußte. Dieses schadete aber nichts, da die zahlreichen Vorversuche zur Genüge zeigten, daß die Schwärzungskurven der Platten, die sämtlich derselben Packung entstammten und alle gleich behandelt wurden, identisch waren. Bei diesen Absorptionsmessungen kommt es ja lediglich auf die *Form* der Kurven, nicht aber auf die Plattenempfindlichkeit an. Letztere ist bei sensibilisierten Platten selbstverständlich schwerer reproduzierbar. Den größten Wert legten wir aber auf eine genaue Eichung des Rasters, um so mehr, als uns diese Messungen ein Maß für die erzielbare Genauigkeit in den Intensitäten gaben. Zwei Methoden wurden bei der Rasterprüfung angewandt. Einmal haben wir das Strichraster einfach mit der Meßmaschine ausgemessen und durch Addition der Strichbreiten das Verhältnis der durchlässigen zu den undurchlässigen Stellen ermittelt. Bei dieser Methode werden allerdings

* In dem etwa 25 m langen Korridor des Instituts konnten diese Lichtstrecken durch einfache und doppelte Spiegelung des Lichtstrahles leicht erzielt werden.

kleine Fehler der Rasterplatte (z. B. Luftbläschen in der Platte und Strichfehler) nicht berücksichtigt, doch kann man annehmen, daß im Durchschnitt diese Fehler sich herausheben. Das Resultat war — bezogen auf Teilung 4 — 15,9 : 8,00 : *4,00* : 2,23 : 1,09. Bei der zweiten Methode wurden die Durchlässigkeiten photographisch am Gitter selbst bestimmt, indem bei **λ 7600** unter denselben Bedingungen wie später bei den Intensitätsmessungen Aufnahmen gemacht wurden, jedoch mit variabler Spaltbreite des Spektrographen: Auf die gleiche Platte kamen *mit derselben Belichtungszeit* jedesmal fünf Aufnahmen mit Spaltbreiten, die sich ebenfalls ungefähr wie 1 : 2 : 4 : 8 : 16 verhielten. Es konnte hier ohne Gefahr bei relativ breiten Spalten gearbeitet werden, da eine Verunreinigung des Spektrums bei der Größe der Dispersion (2,6 Å/mm) nicht zu befürchten war. Diese Aufnahmen wurden dann registriert und ausgewertet.

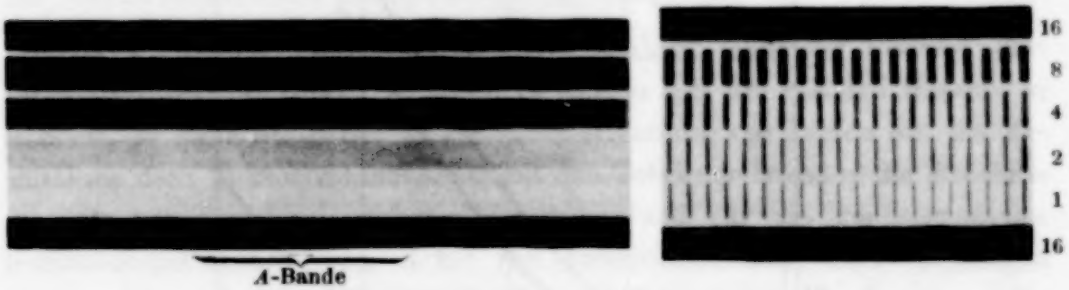


Fig. 4.
Raster und Rasteraufnahme der *A*-Bande (13,7 m Luft). (Originalgröße.)

Tabelle 1 bringt vier solcher Meßreihen, auch hier sind die Relativwerte bezogen auf Teilung 4. Aus dieser Tabelle sehen wir nun, daß einmal beide Meßmethoden innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte liefern, daß ferner Teilung 16, 8 und 4 richtig, 2 und 1 aber etwas zu groß geraten sind. Wir sehen schließlich aus dem mittleren Fehlerquadrat, daß die durchschnittlich bei mehreren Messungen zu erzielende Meßgenauig-

Tabelle 1. Prüfung des Rasters.

16	8	4	2	1	Gewicht
15,8	8,04	4,00	2,16	1,10	2
16,8	8,00	4,00	2,23	1,09	2
15,8	7,95	4,00	2,03	0,90	1
15,0	7,80	4,00	2,20	1,02	1
16,0	7,97	4,00	2,17	1,05	Mittel
15,9	8,00	4,00	2,23	1,09	Gemessen

keit 2 bis 3% beträgt. Fig. 5 bringt einige der zahlreichen mit diesem Raster gemessenen Schwärzungskurven, hierbei ist die Schwärzung stets definiert als Logarithmus der Registrierausschläge I, gemessen jedesmal von der Nullmarke der absoluten Schwärzung aus, und im Verhältnis zum Maximalausschlag I_0 des allgemeinen Plattenschleiers, so daß auch auf diesen korrigiert wurde, d. h. es ist $D = \log I_0/I$. Wie man sieht, haben wir im unteren Teil der Schwärzungskurve gearbeitet, und hier sind alle drei Kurven praktisch identisch, d. h. sie lassen sich durch „Aufschieben" ineinander überführen.

2. Meßresultate. Wir werten mit Hilfe dieser Schwärzungskurven die drei Meßreihen (13,7 m, 32,80 m, 62,35 m) zunächst getrennt aus und gehen

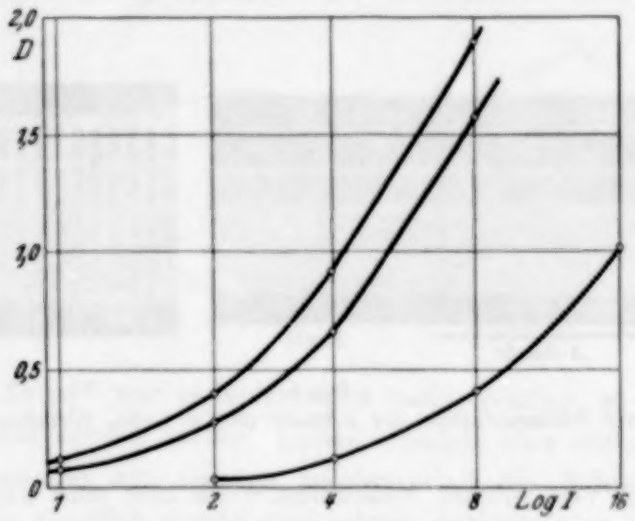


Fig. 5. Schwärzung der Rasteraufnahmen.

auf die Prüfung des Exponentialgesetzes erst später ein (siehe 3.). Bei der kürzesten Lichtstrecke standen vier Registrierungen von drei mit Raster aufgenommenen Platten zur Verfügung, bei 32,80 m und 62,35 m nur fünf bzw. vier Registrierungen von je einer Platte, aufgenommen ohne Raster unter Benutzung der festgelegten Schwärzungskurve. Tabelle 2 bringt in Prozenten die minimalen Durchlässigkeiten der Linien, d. h. der Spitzen der Registrierkurven (siehe Fig. 2). Ist nun das Exponentialgesetz erfüllt, so können wir den log der reziproken Minimaldurchlässigkeiten — $\log I_0/I_{\text{min.}}$ — der Intensität der Linien proportional setzen. Diese Intensität — d. h. die Gesamtabsorption der Linie — ist aber gegeben durch

$$\log I_0/I = C \cdot i \cdot e^{-E/kT}, \qquad (1)$$

Tabelle 2. Prozentuale Durchlässigkeiten.

J	P_2-Zweig			P_3-Zweig			R_1-Zweig			R_2-Zweig		
	13,70	32,80	62,35	13,70	32,80	62,35	13,70	32,80	62,35	13,70	32,80	62,35 m
0	94,6	89,0	86,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	91,2	81,1	74,3	94,1	86,2	82,1	93,8	87,5	82,0	—	93,1	90,9
4	88,9	78,8	69,5	91.0	82,4	74,4	91,4	81,4	73,2	92,9	86,3	79,0
6	88,1	76,2	66,8	89,8	78,9	72,5	87,4	78,4	67,7	90,6	81,0	74,3
8	87,9	76,2	65,6	90,3	78,3	71,0	87,5	76,9	68,5	89,5	79,1	70,5
10	89,0	77,6	68,7	90,8	80,3	73,3	88,2	76,9	68,6	89,2	79.7	71,4
12	92,5	81,8	72,1	92,5	82,5	75,9	88,8	78,0	70,9	89,5	79,7	73,5
14	93,5	85.7	76,5	93,7	86,3	78,5	91,1	82,7	74,5	91,1	82,0	76,5
16	95,5	88,5	82,7	96,1	89,6	84,5	90,5*	83,9*	76,3*	93,2	86,0	79,3
18	—	91,6	88,6	—	91,9	89,7	—	—	—	90,7*	82,8*	77,7*
20	—	93,5	92,0	—	93,8	92,4	—	—	—	—	—	—

wo C ein innerhalb der Bande praktisch konstanter Faktor ist** und $e^{-E/kT}$ der Boltzmannschen Energieverteilung entspricht.

Da in unserem Falle der Boltzmannfaktor eindeutig festliegt (die Zimmertemperatur betrug 20°) und es sich ja nur um relative Messungen handelt, so läuft die ganze Intensitätsbestimmung der Linien auf die Ermittlung der i-Faktoren hinaus, die mit den Totalimpulswerten der Rotation in einfacher Beziehung stehen. Besonders soll für sie die sogenannte Summenregel erfüllt sein, d. h.: Die Intensitätssumme aller derjenigen Linien, die demselben Totalimpuls J des Anfangs- oder des Endzustandes angehören, ist proportional seinem statistischen Gewicht, also $\Sigma i_J = 2J + 1$. Wie nun die Verhältnisse bei Sauerstoff liegen, zeigt am besten das Energiediagramm der Fig. 6. Dieses enthält für die ersten Linien der Bande die Linienbezeichnung, ihre Numerierung, ihre Totalimpulswerte J und die hier lediglich interessierenden Energiewerte des Grundterms ($^3\Sigma$), letztere nach unseren früheren Messungen***.

---

* Überlagert und daher nicht zuverlässig.
13,70 m Mittelwerte von 4 Registrierungen auf 3 Platten,
32,80 m „ „ 5 „ „ 1 Platte,
62,35 m „ „ 4 „ „ 1 „

** Ist die Absorption in absoluten Einheiten ($cm^{-1} \cdot sec^{-1}$) gegeben (siehe unten), so enthält C neben der Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter das statistische Gewicht der Bande, ihre Übergangswahrscheinlichkeit a_{ik} und λ^2. Es ist

$$C = \left(\frac{g_i}{g_k}\right) \cdot \frac{\lambda^2 a_{ik}}{8\pi} N \Big/ \Sigma (2J+1) e^{-E/kT}.$$

*** R. M. Badger u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **60**, 59, 1930.

Zu beachten ist noch, daß beim Sauerstoffmolekül wegen der Symmetrie und dem Fehlen eines Kernspins jede zweite Linie ausfällt.

Den Reduktionsfaktor C der Gleichung 1, der die i-Faktoren in einfache J-Funktionen verwandelt, erhalten wir nun so, daß wir die Intensitätssumme $\Sigma \log I_0/I \cdot e^{E/kT}$ *sämtlicher* gemessenen Linien gleich $\Sigma(2J+1) = 1+5+9\ldots$ setzen, es ist dieses gleichbedeutend mit

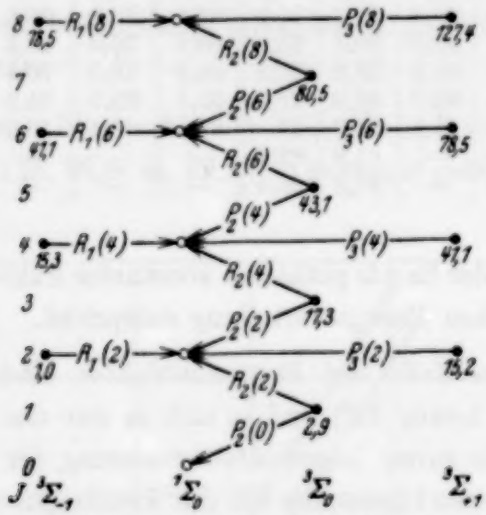


Fig. 6. Energiediagramm der atmosphärischen Sauerstoffbanden.

der Annahme, daß für den Singulett-$^1\Sigma$-Term die Summenregel ganz streng erfüllt ist. Daß diese Annahme aber nicht fehl geht, zeigt am besten wohl der vollkommen geradlinige Verlauf der Kurve in Fig. 9.

Tabelle 3. i-Faktoren.

J	P_2-Zweig			P_3-Zweig			R_1-Zweig			R_2-Zweig		
	13,70	32,80	62,35	13,70	32,80	62,35	13,70	32,80	62,35	13,70	32,80	62,35 m
0	1,17	1,14	0,92	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	2,09	2,19	2,09	1,37	1,54	1,37	1,35	1,29	1,29	0,67	0,70	0,62
4	3,05	2,84	2,90	2,42	2,28	2,34	2,06	2,14	2,17	1,67	1,54	1,66
6	3,94	3,89	3,88	3,32	3,36	3,05	3,45	2,88	3,08	2,55	2,51	2,37
8	5,10	4,95	5,16	4,01	4,41	4,14	4,14	3,73	3,60	3,44	3,36	3,34
10	6,22	6,23	6,15	5,12	5,35	5,07	4,92	4,75	4,56	4,52	4,14	4,11
12	(5,95)	7,03	7,64	6,66	6,37	5,88	6,30	6,07	5,62	5,93	5,58	5,05
14	7,80	8,24	9,50	7,48	7,77	8,50	7,04	6,60	6,79	7,10	6,95	6,25
16	8,56	10,5	10,8	7,33	9,30	9,43	—	—	—	8,16	8,06	8,23
18	—	12,7	11,6	—	12,0	10,1	—	—	—	—	—	—
20	—	(17,3)	(14,2)	—	16,1	13,1	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3 enthält die auf diese Weise ausgerechneten i-Faktoren. Wenn sich diese Werte auch noch als systematisch gefälscht herausstellen

werden, so lassen sie doch schon deutlich das Intensitätsgesetz erkennen. Wir können daher bereits jetzt dieses Gesetz hinschreiben:

$$\left.\begin{aligned} R_1(J)\,i &= \tfrac{1}{2}(J+\tfrac{1}{2}), & P_3(J)\,i &= \tfrac{1}{2}(J+\tfrac{1}{2}),\\ R_2(J)\,i &= \tfrac{1}{2}(J-1), & P_2(J)\,i &= \tfrac{1}{2}(J+2), \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

verschieben aber die Diskussion bis nach der Korrektion auf die Schichtdicke Null.

3. Gültigkeit des Exponentialgesetzes. Wäre das der Auswertung obiger Messungen zugrunde liegende Lambertsche Exponentialgesetz $I = I_0 e^{-\alpha d}$ streng erfüllt, so müßten sich die Reduktionsfaktoren, die die zunächst in willkürlichen Einheiten gebrachten i-Faktoren in J-Werte verwandelt, verhalten wie die Schichtdicken, d. h. wie 13,70 : 32,80 : 62,35. Es gilt aber

$$13{,}70 : 29{,}80 : 44{,}10,$$

und wir sehen daraus, daß die Absorptionen bei der größten Schichtdicke zu klein gemessen sind. Es besteht also tatsächlich ein wohlbegründeter Verdacht, daß die vorliegenden Meßresultate noch systematisch gefälscht sind. Worauf diese Ungültigkeit des Lambertschen Gesetzes zurückzuführen ist und wie die Messungen am zweckmäßigsten zu korrigieren sind, wird leicht ersichtlich, wenn man sich die Gültigkeitsgrenzen dieses Gesetzes überlegt. Bezeichnen wir mit $I_{0\nu}$ und I_ν die Intensität des einfallenden und austretenden Lichtes, mit α_ν den *spektralen* Absorptionskoeffizienten, so soll bekanntlich für einen engen Spektralbereich $d\nu$ gelten:

$$I_\nu = I_{0\nu} e^{-\alpha_\nu d}. \qquad (3)$$

Die in Einheiten der einfallenden Lichtintensität gemessene Absorption ist demnach

$$A_\nu = (1 - e^{-\alpha_\nu d}) \qquad (4)$$

und *es gilt für jeden Punkt der spektralen Absorptionskurve, also auch für das von uns gemessene Absorptionsmaximum* $A_{\max.}$ die Beziehung

$$\log(1 - A_\nu) = -\alpha'_\nu d, \qquad (5)$$

aber nur — wie ausdrücklich betont sein soll — bei sehr hohem Auflösungsvermögen und bei engem Spalt des Spektralapparats, denn nur dann wird die Absorptionskurve richtig und unverzerrt wiedergegeben. Daher konnte dieses Gesetz auch bei den breiten Absorptionsbanden von Flüssigkeiten, festen Körpern und Lösungen wiederholt geprüft und unbedenklich angewendet werden, es mußte aber infolge der Unvollkommenheit der Meßapparatur bei den feinen Absorptionslinien von *Gasen* versagen, ins-

besondere, wenn es sich um Ultrarotmessungen handelte, wo selbst bei Anwendung von Gittern das Auflösungsvermögen des Apparates noch recht unvollkommen blieb. Um sich daher von der Meßapparatur vollkommen unabhängig zu machen, ging man von der *Gesamt*absorption einer Linie

$$A = \int_0^\infty A_\nu \, d\nu = \int_0^\infty (1 - e^{-\alpha_\nu d}) \, d\nu \tag{6}$$

aus, die man durch Ausplanimetrierung der Meßkurven leicht erhält, für die aber nun das Exponentialgesetz Gleichung (5) selbstverständlich *nicht* mehr gilt. Zudem interessiert hier weniger der spektrale Absorptionskoeffizient α_ν, sondern meistens nur der integrale Koeffizient $\alpha = \int_0^\infty \alpha_\nu d\nu$. Für letzteren gilt auch nur die in Gleichung (1) wiedergegebene Intensitätsformel. Um ihn zu erhalten, kann man die durch Gleichung (6) definierte Gesamtabsorption der Linie als Funktion der Schichtdicke d auftragen und durch Extrapolation auf $d = 0$ die Tangente an diese $A - d$-Kurve bei $d = 0$ bestimmen; denn offensichtlich ist

$$\left(\frac{\Delta A}{\Delta d}\right)_{d=0} = \int_0^\infty \alpha_\nu \, d\nu. \tag{7}$$

Dieses Verfahren — obwohl theoretisch vollkommen einwandfrei — ist in der praktischen Ausführung doch schwierig und ungenau, setzt vor allen Dingen eine in sehr weiten Grenzen variierte Schichtdicke voraus (siehe Bourgin*, Dunham**). Macht man aber über die Gestalt der spektralen α_ν-Kurve bestimmte Annahmen, indem man z. B. nach der klassischen Theorie der Dispersion und der Stoßdämpfung (siehe Ladenburg und Reiche***, Dennison****, Tolman und Badger†, Schütz†† und andere) α_ν als Funktion von $(\nu - \nu_0)$ berechnet (ν_0 = Eigenfrequenz), so kommt man zu zwei Grenzgesetzen: Bei sehr schwacher Absorption, wo man $(1 - e^{-\alpha_\nu d})$ durch $\alpha_\nu d$ ersetzen kann, gilt selbstverständlich $A = \alpha d$, bei starker Absorption hingegen ist die Gesamtabsorption einer Linie proportional der Quadratwurzel aus αd, d. h. $A = c\sqrt{\alpha d}$. Unter gleichzeitiger Berücksichtigung des Dopplereffektes berechnet Schütz dann

---

* D. C. Bourgin, Phys. Rev. **29**, 794, 1927.
** J. L. Dunham, ebenda **34**, 438, 1929.
*** R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913.
**** D. M. Dennison, ebenda **31**, 511, 1928.
† R. C. Tolman u. R. M. Badger, Phys. Rev. **27**, 383, 1926.
†† W. Schütz, ZS. f. Phys. **64**, 682, 1930.

auch noch das Zwischengebiet mittlerer Absorption und findet, daß in einem bestimmten Bereich die Absorption sogar fast unabhängig von αd ist! Er prüft auch beim Cäsiumdampf das Wurzelgesetz der starken Absorption (um das Intensitätsverhältnis des Dubletts zu bestimmen), findet es aber sehr schlecht erfüllt, wohl infolge Nichtberücksichtigung der Wechselwirkung der Atome aufeinander (Druckeffekt). Sein Schluß jedoch, daß Absorptionsmessungen zur Bestimmung von Intensitätsverhältnissen vollkommen ungeeignet sind, dürfte sich nur auf diesen Sonderfall beziehen. Da wir nun bei relativ recht schwacher Absorption und bei angenähert vollkommener Meßapparatur (Auflösungsvermögen 0,1 Å, Spaltbreite 0,06 Å) gearbeitet haben, gehen wir von der Anfangsgleichung der spektralen Absorption Gleichung (4) aus und extrapolieren die

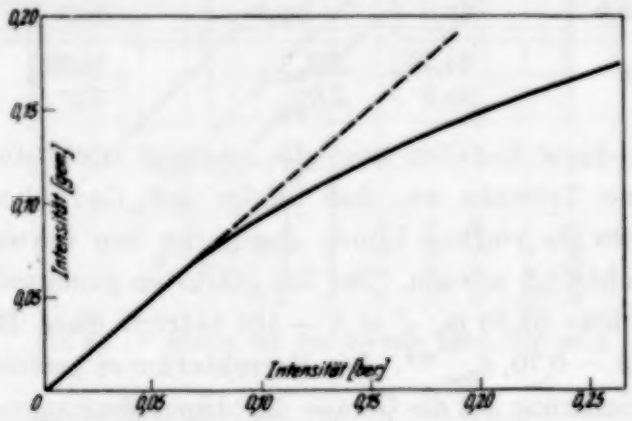


Fig. 7. Korrektionskurve der Absorptionsmessungen.

Messungen auf dünne Schichtdicke durch Eintragen des log der von uns gemessenen minimalen Durchlässigkeit, d. h. $\log(1 - A_{\max.})$, in eine Korrekturkurve mit (αd) als Variablen. Richtiger wäre es allerdings gewesen, wenn wir diese Korrekturkurve als Funktion von d allein für jede Linie getrennt aufgestellt hätten; dafür reichten aber unsere Messungen an nur drei Schichtdicken nicht ganz aus, obwohl auch sie schon den Verlauf der Kurve gut erkennen lassen. Wir zogen daher eine Mittelwertskurve *sämtlicher* Messungen unter Benutzung des aus den drei Meßreihen bereits gewonnenen α-Gesetzes der Gleichung (2) vor. Das Verfahren ist hier, wo es sich um eine Korrekturgröße handelt, erlaubt, denn gerade das Anschmiegen sämtlicher Meßpunkte an eine einzige Kurve bietet eine gute Gewähr für die Richtigkeit des gewählten α-Gesetzes. Fig. 7 bringt die so gewonnene $\log(1 - A_{\max.}) - (\alpha d)$-Kurve; die Maßeinheiten sind dabei wieder willkürlich gewählt. Wäre das Exponentialgesetz erfüllt, so müßte sich die gestrichelt gezeichnete Gerade ergeben. Das Abbiegen

Tabelle 4. i-Faktoren (korrigiert).

J	P_2-Zweig		P_3-Zweig		R_1-Zweig		R_2-Zweig		$2J+1$		ber.
	gem.	korr.	gem.	korr.	gem.	korr.	gem.	korr.	gem.	korr.	
0	1,08	0,97	—	—	—	—	—	—	1,08	0,97	1
2	2,12	2,10	2,43	1,29	1,31	1,18	0,66	0,55	5,52	5,12	5
4	2,93	3,03	2,35	2,31	2,12	2,11	1,62	1,50	9,02	8,95	9
6	3,90	4,26	3,24	3,29	3,14	3,33	2,48	2,45	12,76	13,33	13
8	5,07	5,60	4,19	4,33	3,82	4,07	3,38	3,48	16,46	17,48	17
10	6,20	6,57	5,18	5,24	4,74	5,08	4,26	4,34	20,38	21,23	21
12	6,87	6,86	6,30	6,09	6,00	6,20	5,52	5,54	24,69	24,69	25
14	8,51	8,20	7,92	7,33	6,55	6,67	6,77	6,54	29,75	28,74	29
16	9,96	8,96	8,69	7,77	(8,25	8,25)*	8,15	7,54	35,05	32,52	33
18	12,2	10,2	11,0	9,32	—	—	—	—	—	—	37
20	15,8	13,3	14,5	12,2	—	—	—	—	—	—	41
$\Sigma_{beob.}$	46,64	46,55	39,30	37,65	35,93	36,89	32,84	31,94	154,71	153,03	
$\Sigma_{ber.}$		45,0		38,0		38,0		32,0		153,0	
	$\Sigma P_{beob.}$			84,20	$\Sigma R_{beob.}$			68,83			
	$\Sigma P_{ber.}$			83,0	$\Sigma R_{ber.}$			70,0			

der Kurve von dieser Geraden zeigt die eingangs erwähnte, aber wiederholt beobachtete Tatsache an, daß infolge der Unvollkommenheit des Spektralapparates die starken Linien gegenüber den schwachen in ihrer Intensität benachteiligt werden. Bei den stärksten gemessenen Sauerstofflinien (Schichtdicke 62,35 m, $J = 6 - 10$) beträgt diese Benachteiligung z. B. bereits 0,65 — 0,70, $I_{ber.}$**. Die Korrekturkurve gestattet nun leicht, durch einfache Scherung auf die Gerade die obigen Messungen zu korrigieren und so die drei Meßreihen miteinander vergleichbar zu machen. Das übrige Rechenverfahren bleibt das nämliche. Der Reduktionsfaktor, der die in willkürlichen Einheiten gemessenen i-Faktoren in J-Werte verwandelt, wurde wieder durch Summenbildung, diesmal aber durch die *sämtlicher* Messungen unter Berücksichtigung der Schichtdicken gebildet. Die Ergebnisse bringt Tabelle 4. Zum Vergleich mit den endgültigen korrigierten Resultaten sind auch noch die Mittelwerte der drei unkorrigierten Meßreihen danebengestellt worden, die wiederum die Bevorzugung der schwachen Linien besonders bei den hohen J-Werten erkennen lassen.

4. Diskussion der Resultate. Da die Resultate für sich selbst sprechen, soll die Diskussion kurz gefaßt werden. Zunächst zeigen Fig. 8 und 9

* berechneter Wert. $J = 18$ und 20 sind bei der Summenbildung nicht mehr berücksichtigt worden.

** Die berechneten Intensitäten der Linien reichen in Fig. 7 bei 13,7 m bis etwa 0,06, bei 32,8 m bis 0,15 und bei 62,35 m bis etwa 0,26. Die Abweichungen vom Exponentialgesetz sind also nur bei 13,7 m praktisch null, die Meßgenauigkeit aber auch entsprechend geringer.

den schönen geradlinigen Verlauf der i-Faktoren bei sämtlichen Zweigen und bei der Summenregel, ferner bringt Fig. 10 den direkten Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Intensitäten. Wie die letzte Spalte der Tabelle ferner erkennen läßt, ist letztere sehr gut erfüllt. Die mittlere Abweichung von $2J + 1$ beträgt nur $\pm 2\%$, läßt also auch den Schluß

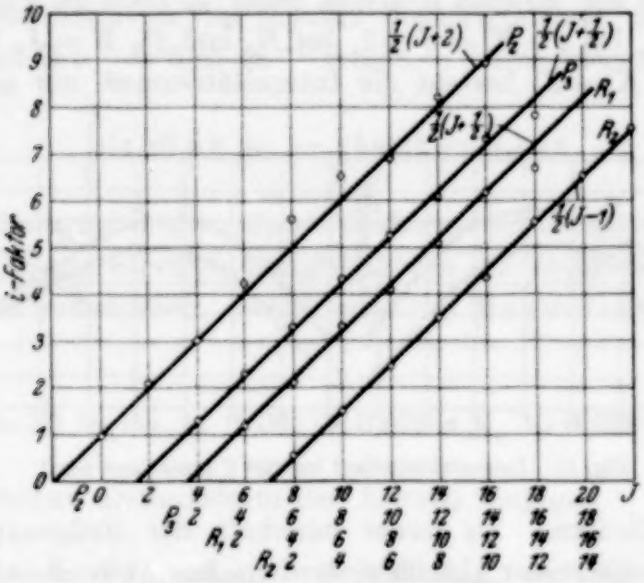


Fig. 8. i-Faktoren der vier Zweige (gem. und ber.).

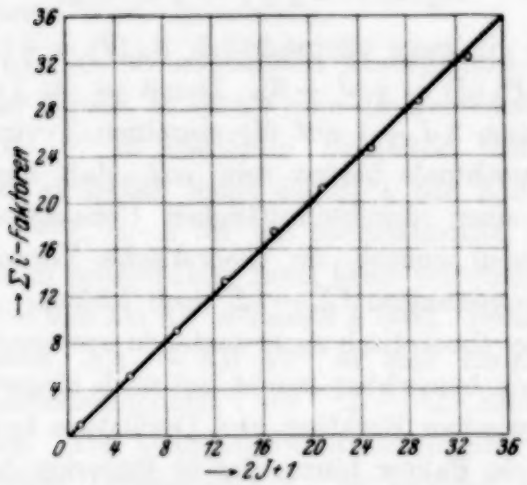


Fig. 9. Summenregel $\sum i = 2J + 1$ (gem. und ber.).

auf eine Meßgenauigkeit von diesem Betrage zu. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Werte aus 18 Registrierkurven von fünf verschiedenen Aufnahmen und drei Schichtdicken gewonnen sind, so daß zufällige Meß-

fehler weitgehend eliminiert sind. Ebenso gut wie für den $^1\Sigma$-Term ist die Summenregel aber auch für den $^3\Sigma$-Grundterm erfüllt, denn hier ist

$$R_1(J) + P_3(J) = \tfrac{1}{2}(2J+1)$$

und ferner

$$R_2(J) + P_2(J-2) = \tfrac{1}{2}(2J-1).$$

Wegen Fehlens der geraden K-Werte beim $^3\Sigma$-Term (s. Fig. 6, es ist bei R_1 $K = J-1$, bei P_3 $K = J+1$, bei R_2 und P_2 $K = J$, beim $^1\Sigma$-Term hingegen stets $K = J$) besteht die Intensitätssumme nur aus der halben

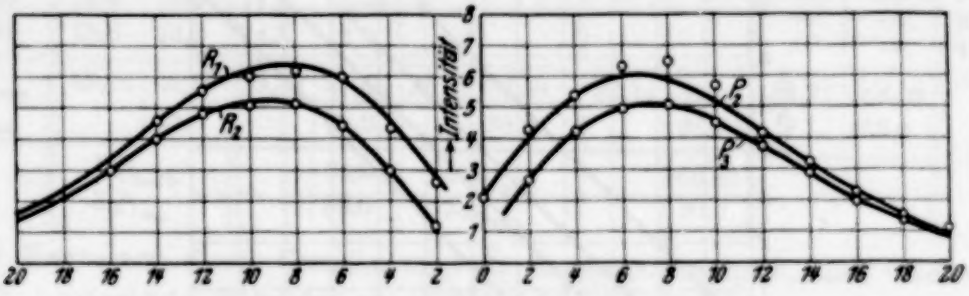


Fig. 10. Intensitätsverlauf bei 20° C (gem. und ber.).

Anzahl von Gliedern. Da ferner innerhalb der Meßgenauigkeit $R_1(J) = P_3(J)$ ist (wegen einer kleinen systematischen Abweichung siehe unten), so liegen auch die i-Faktoren des R_1- und P_3-Zweiges eindeutig fest, es ist

$$R_1(J) = P_3(J) = \tfrac{1}{2}(J + \tfrac{1}{2}).$$

Für den R_2-Zweig gilt ganz offensichtlich $R_2(J) = \frac{1}{2}(J-1)$ und ebenso für den P_2-Zweig $P_2(J) = \frac{1}{2}(J+2)$. Damit ist die Frage der Verteilung der Intensitätssumme $2J+1$ auf die einzelnen Zweige als gelöst zu betrachten, wobei nochmals betont sein soll, daß diese Verteilung *rein experimentell* mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von 2 bis 8% vorgenommen werden konnte, da theoretische Voraussagungen für die vorliegende Interkombination $^3\Sigma - {}^1\Sigma$ noch fehlten.

Auf eine kleine, theoretisch zu erwartende systematische Abweichung, die sich gerade noch bemerkbar macht, sei noch hingewiesen: Infolge der Wechselwirkung zwischen Rotation und Oszillation kommt in der Intensitätsformel noch ein Faktor hinzu, der in Emission den R-Zweig gegenüber dem P-Zweig verstärkt, in Absorption aber abschwächt. Demzufolge müßten hier die i-Faktoren des P-Zweiges etwas größer, die des R-Zweiges etwas kleiner als die theoretischen ausfallen. Bildet man, um unregelmäßige Meßschwankungen besser auszugleichen, in Tabelle 4 die Intensitätssummen der einzelnen Zweige, so findet man in der Tat, daß $\Sigma P(J)$

etwas größer, $\Sigma R(J)$ aber etwas kleiner als die berechneten Summen ist. Da der Unterschied aber klein ist, können wir von dieser Korrektur absehen und ihr Vorhandensein nur gerade konstatieren.

Wir möchten auch vermeiden, allzuviel über den *absoluten* Wert des Absorptionskoeffizienten α auszusagen und hier nur seine Größenordnung abschätzen. Um zur Gesamtabsorption zu gelangen, mußten wir zunächst aus den Registrierkurven die mittlere Halbwertsbreite der registrierten Linien zu rund $\Delta \nu_{1/2} = 0{,}45\,\mathrm{cm}^{-1}$ ermitteln. Das Integral

$$\int_0^\infty (\alpha_\nu d)\, d\nu = -\int_0^\infty \log(1 - A_\nu)\, d\nu$$

können wir dann am besten durch Reihenentwicklung lösen. Je nach der der Berechnung zugrunde gelegten Form der *Registrierkurven* ist das Resultat etwas verschieden. Wählt man die Maxwellsche Fehlerkurve, so ist

$$d \cdot \int_0^\infty \alpha_\nu\, d\nu = \Delta \nu_{1/2} \cdot A_{\max.} (1{,}064 + 0{,}376\, A_{\max.} + 0{,}205\, A_{\max.}^2 \ldots), \quad (8)$$

bei einer einfachen Dreiecksform der Kurven hingegen

$$d \cdot \int_0^\infty \alpha_\nu\, d\nu = \Delta \nu_{1/2} \cdot A_{\max.} (1 + 0{,}333\, A_{\max.} + 0{,}167\, A_{\max.}^2 \ldots). \quad (9)$$

Der Unterschied ist also nur gering; selbstverständlich ist für $A_{\max.}$ der nach Fig. 7 korrigierte Wert einzusetzen.

Addiert man nun die so ermittelten Absorptionen [wir wählen Gleichung (8)] *sämtlicher Linien*, so erhält man die *Gesamtabsorption der Bande* λ 7600: $\Sigma \alpha_J = 4{,}8 \cdot 10^7$ in absoluten Einheiten ($\mathrm{cm}^{-1} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$). Diese Bande umfaßt aber sicherlich mehr als 90% der Absorption *des ganzen Bandensystems* $^3\Sigma - {}^1\Sigma$, denn für die nächststärkste Bande $B = \lambda$ 6800 erhielten wir bei 60 m Schichtdicke noch keine wahrnehmbare Absorption, wohl aber bereits bei 6 m bei der A-Bande λ 7600. Demzufolge können wir die Intensitätssumme $\Sigma \alpha_J \sim 5{,}3 \cdot 10^7$ in eine einfache Beziehung zu der Übergangswahrscheinlichkeit der $^3\Sigma - {}^1\Sigma$-Elektronenterm-Interkombination setzen. Die Übergangswahrscheinlichkeit a_{ik} von $^1\Sigma$ nach $^3\Sigma$ bzw. die mittlere Lebensdauer τ_{ik} ist nämlich gegeben durch den Ausdruck*

$$a_{ik} = \frac{1}{\tau_{ik}} = \left(\frac{g_k}{g_i}\right)\left(\frac{8\pi}{\lambda^2}\right)\left(\frac{\Sigma \alpha_J}{N}\right) \sim 0{,}13,$$

* Siehe z. B. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel). Bd. XX, 546, 1928.

in dem für N die Anzahl der O_2-Moleküle pro ccm Luft $= 5{,}3 \cdot 10^{18}$ einzusetzen ist. Das statistische Gewicht g_i des $^1\Sigma$-Terms ist sicher gleich 1, für $^3\Sigma$ setzen wir (mit einer gewissen Willkür) $g_k = 3$. Aus diesen Werten erhalten wir dann für die Übergangswahrscheinlichkeit 0,13 sec^{-1}, d. h. eine mittlere Lebensdauer von $\tau_{ik} \sim 7$ sec. Der klassisch berechnete Wert* wäre aber

$$\frac{1}{\tau_{kl}} = \frac{8\pi^2}{3\lambda^2} \cdot \frac{e^2}{mc} = 38 \cdot 10^6.$$

Daraus ergäbe sich für die Anzahl der sogenannten Ersatzoszillatoren

$$f = \frac{\mathfrak{N}}{N} = \frac{g_i}{3\,g_k} \cdot \frac{\tau_{kl}}{\tau_{ik}} = \left(\frac{mc}{\pi e^2}\right) \frac{\Sigma \alpha_J}{N} \sim 0{,}4 \cdot 10^{-9}\,(!).$$

Diese Zahlen lassen sich nun mit anderen Bestimmungen von Übergangswahrscheinlichkeiten vergleichen**. Bei Metallinien ergab sich bei Nichtinterkombinationslinien (Alkalien, Hg, Cd, Tl) für a_{ik} die Größenordnung $10^8 - 10^9$, für $f \sim 1$, für Interkombinationen (Hg, Cd, Tl) a_{ik} etwa 10^6, $f =$ etwa $10^{-2} - 10^{-3}$, für verbotene Linien (Na, Hg, Cd) aber a_{ik} rund $0{,}1 - 100$, $f \sim 10^{-9}$. Für Moleküle liegen entsprechende Werte nur aus Dispersionsbestimmungen vor und hier dürfte der Wert für die ultraviolette Sauerstoffabsorption ($^3\Sigma - {}^3\Sigma$) $f \sim 3$ interessieren. Also bei noch so vorsichtiger Einschätzung der Meßgenauigkeit und Sicherheit der Theorie können wir aus diesen Vergleichen doch den sicheren Schluß ziehen, daß die rote Absorption des atmosphärischen Sauerstoffs einem „verbotenen" Elektronensprung angehört und daß demzufolge der $^1\Sigma$-Term als „metastabil" anzusehen ist.

Bemerkung zu unseren Intensitätsmessungen im Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens (ZS. f. Phys. **64**, 162, 1930). Bei der Bestimmung des Intensitätsverhältnisses aufeinanderfolgender Linien in der C_2H_2-Bande $\lambda 7887$ zwecks Ermittlung des Kernmoments fanden wir den Wert $2{,}7 \pm 0{,}05$, machten aber schon dort darauf aufmerksam, daß diese Zahl wegen nicht strenger Gültigkeit des Exponentialgesetzes nur ein unterer Grenzwert sein kann. Wir sprachen damals auch die Hoffnung aus, daß durch Übertragung der zu jener Zeit noch nicht abgeschlossenen Resultate bei O_2 in der Abweichung vom Lambertschen Gesetz auf C_2H_2 der Wert 2,7 noch verbessert werden könnte. Dies ist nun leicht möglich, wenn wir

* Siehe z. B. Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel), Bd. XX, 546, 1928.

** Siehe ebenda S. 612ff. (K. L. Wolf, K. F. Herzfeld), R. Ladenburg u. F. Reiche, Naturwissensch. **11**, 584, 1923; R. Ladenburg, ZS. f. Elektrochem. **36**, 631, 1930.

bei C_2H_2 die gleichen Verhältnisse annehmen wie beim O_2 (insbesondere gleiche Linienbreite, die Aufnahmen wurden mit demselben Gitter gemacht). Bei den starken Linien der C_2H_2-Bande λ 7887 entspricht nämlich die durchschnittliche Absorption ziemlich genau der des Sauerstoffs beim 32,80 m-Lichtweg, während die schwachen Linien durchschnittlich etwas weniger absorbieren als der Sauerstoff bei 13,70 m, also in einem Gebiet liegen, wo das Exponentialgesetz noch praktisch erfüllt ist (siehe Fig. 7). Beim Sauerstoff ist aber der Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Intensitätsverhältnissen beider Meßreihen 10% (gem. 13,70 : 29,80, ber. 13,70 : 32,80). Der Wert 2,7 beim Acetylen wäre also um diesen Betrag (10%) ebenfalls zu erhöhen. Wir können daher unsere damalige Behauptung wiederholen, daß der Wert $1 : 3{,}0 \pm 0{,}1$ innerhalb der Meßfehler die Ganzzahligkeit des Intensitätsverhältnisses und den Kernspin $\frac{1}{2}$ des Wasserstoffs sicherstellt.

Diese und die folgenden Untersuchungen über das Isotopenmischverhältnis wurden in Bonn am Physikalischen Institut begonnen und in Heidelberg beendigt.

Heidelberg, Physikalisch-chemisches Institut, Dezember 1930.

Das Atomgewicht des Sauerstoffes.

(Mischungsverhältnis der drei Sauerstoffisotopen.)

Von **R. Mecke** und **W. H. J. Childs*** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1931.)

Nach einer Nullmethode, welche Linien *gleicher* Intensität der atmosphärischen Sauerstoffbanden A ($O^{16}O^{16}$) und A' ($O^{16}O^{18}$) miteinander vergleicht, wird unter Zugrundelegung des vorher ermittelten Gesetzes des Intensitätsverlaufs das Mischungsverhältnis der drei Sauerstoffisotopen $O^{16} : O^{18} : O^{17}$ zu $630 \pm 20 : 1 : 0{,}2$ bestimmt. Hieraus ergibt sich dann unter der Annahme der O^{16}-Normalen das Atomgewicht des Sauerstoffgemisches zu $16{,}0035 \pm 0{,}0003$. Bei der Umrechnung massenspektroskopischer Atomgewichtsbestimmungen auf chemische Atomgewichte muß daher ein Umrechnungsfaktor von $A_{mass} = A_{chem} \cdot 1{,}00022$ benutzt werden.

Die in der vorhergehenden Arbeit** mitgeteilten Intensitätsmessungen an den sogenannten atmosphärischen Sauerstoffbanden, welche zur experimentellen Aufstellung des Intensitätsgesetzes dieser Banden führten, sollen hier ihre Hauptanwendung finden in der Ermittlung des Konzentrationsverhältnisses der drei Sauerstoffisotopen O^{16}, O^{17} und O^{18}. Es ist klar, daß die genaue Kenntnis dieses Wertes von größerem Interesse ist, denn wir kennen heute neben den altbekannten chemischen noch zwei rein physikalische Methoden, Atomgewichte von Elementen zu ermitteln, die mit den ersteren erfolgreich konkurrieren können. Bekanntlich hat ja Aston sein Verfahren zur Auffindung von Isotopen so verfeinert, daß mit seinem neuen Massenspektrographen die Massenbestimmung der Atome bis zu 1 : 10000 genau wurde, sie also den genauesten chemischen Methoden vollkommen gleichzusetzen ist. Dazu kommt dann noch als weitere — wahrscheinlich aber nicht ganz so genaue und nur in Einzelfällen benutzbare Methode — die der spektroskopischen Massenbestimmung aus Bandenspektren, wie der eine von uns*** sie bereits im Falle des Sauerstoffisotops O^{18} angewandt hat. Solange nun der Sauerstoff als ein einfaches Element galt, waren beide Bestimmungsmöglichkeiten — die chemische wie die physikalische — direkt miteinander vergleichbar. Als aber die Isotopie des Sauerstoffes bandenspektroskopisch einwandsfrei nachgewiesen war, lag es in der Natur der Sache, daß die physikalischen Bestimmungsmethoden auf eine andere

* Fellow der Rockefeller-Stiftung.

** W. H. J. Childs u. R. Mecke, Intensitätsmessungen in der atmosphärischen Sauerstoffbande λ 7600.

*** R. Mecke u. K. Wurm, ZS. f. Phys. **61**, 37, 1930.

Normale — nämlich auf $O^{16} = 16{,}0000$ — bezogen wurden, als die chemischen Methoden, die nach althergebrachter Weise das Sauerstoffgemisch als Normale beibehielten. Ein Vergleich beider Bestimmungsmethoden wird also erst dann möglich, wenn das Mischungsverhältnis der Isotopen genau bekannt ist. Zwei Möglichkeiten hierzu bestehen. Die eine ist die, daß man das Atomgewicht des Wasserstoffs (bzw. He) sowohl chemisch als auch massenspektroskopisch relativ zu O noch genauer bestimmt als es bisher geschehen ist. Oder aber man bestimmt den Umrechnungsfaktor durch Intensitätsmessungen an Bandenlinien von Sauerstoffverbindungen. Letztere Methode, die hier gewählt wird, hat allerdings zur Voraussetzung, daß die Intensität einer Spektrallinie von der Masse als solcher unabhängig ist, daß also isotope Moleküle — gleiche Anregungsbedingungen vorausgesetzt — im Verhältnis zu ihrer Anzahl absorbieren bzw. emittieren. Im allgemeinen dürften gegen diese Annahme wohl keine Bedenken vorliegen. Nur bei vollkommen symmetrischen Molekülen könnte infolge der Symmetrie die Absorptions- bzw. Emissionsfähigkeit verschieden sein, so daß symmetrische Moleküle — wie hier $O^{16}O^{16}$ — mit unsymmetrischen — $O^{16}O^{18}$ — nicht direkt vergleichbar wären. Die bisherigen Untersuchungen scheinen aber doch zu zeigen, daß dieser Effekt — wenn er überhaupt vorhanden sein sollte — sehr klein ist.

Zunächst sei ein kurzer Überblick gegeben, welche Versuche bis jetzt vorliegen, Mischungsverhältnisse isotoper Elemente aus bandenspektroskopischen Intensitätsmessungen zu ermitteln:

Bald nach der Entdeckung der Sauerstoffisotopie durch Giauque und Johnston* versuchte Babcock** den sicherlich sehr kleinen Gehalt an O^{18} so abzuschätzen, daß er die Linien der A'-Bande ($O^{16}O^{18}$-Molekül) im Sonnenspektrum mit Linien der A-Bande ($O^{16}O^{16}$-Molekül) vergleicht, die er auf der Photographie einer kontinuierlichen Lichtquelle durch Absorption der Zimmerluft direkt erhält und deren Intensität er durch Änderung der Länge des Lichtweges variieren kann. Als Mittelwert zweier Bestimmungen gibt er so 1250 : 1 als Mischungsverhältnis an, macht aber leider keine näheren Angaben, so daß seine Messungen nicht kontrollierbar sind. Anscheinend erfolgt der Vergleich der beiden Spektra nur visuell und unsere Versuche in dieser Richtung zeigten uns, wie schwer es ist, die feinen Linien der A'-Bande, die zwischen den dicken Linien der A-Bande eingebettet sind (vgl. Fig. 3) mit den direkten Absorptionsaufnahmen zu

* W. F. Giauque u. H. W. Johnston, Nature **123**, 318, 831, 1929.

** H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 471, 1929; Phys. Rev. **34**, 540, 1929.

vergleichen, abgesehen von den anderen noch später zu erörternden Mängeln, die dieser Methode anhaften. Wir glauben daher, daß Birge* die Meßgenauigkeit mit 25% noch viel zu günstig einschätzt und daß mit 1250 : 1 lediglich die Größenordnung richtig wiedergegeben wird.

Dann hat Naudé**, der am Absorptionsspektrum des Stickoxyds die Isotopie des Stickstoffs (N^{14} und N^{15}) gefunden und sichergestellt hat, versucht, durch Intensitätsmessungen an der NO-Bande λ 2150 das Mischungsverhältnis der drei Sauerstoff- und der zwei Stickstoffisotopen zu bestimmen. Er erhält für $O^{16} : O^{18} : O^{17}$ die Werte 1075 : 1 : 0,12 und schätzt die Genauigkeit der Bestimmung bei O^{18} auf etwa 10%. Für Stickstoff gibt er entsprechend den Wert $N^{14} : N^{15} = 700 \pm 140 : 1$ an. Ebenso findet Herzberg*** in der zweiten positiven Stickstoffgruppe (N_2) die beiden Stickstoffisotopen und gibt ebenfalls rund 800 : 1 als Mischungsverhältnis an.

Der große Intensitätsunterschied in den Banden wird dabei in dem einen Falle (NO) durch Variation des Partialdruckes (5 bis 0,005 cm), im anderen Falle (N_2) durch Änderung der Belichtungszeit überbrückt. In beiden Fällen werden aber die Bestimmungen an den vollkommen unaufgelösten Bandenköpfen (die infolge der Verschiedenheit der Molekülkonstanten keineswegs identisch sind) und bei kleiner Dispersion (Prismenapparate) vorgenommen. Wir halten daher diese Methoden ebenfalls nicht für einwandfrei und glauben, daß auch hier lediglich die Größenordnung richtig wiedergegeben wird. Wesentlich einwandfreier in dieser Beziehung sind jedoch die Untersuchungen von Elliott****, der am Absorptionsspektrum des Chlors (Cl_2) und am Emissionsspektrum des Boroxyds (BO) durch direkte Messung mit Hilfe photographischer Schwärzungsmarken das Intensitätsverhältnis *einzelner* Isotopenlinien und damit unter anderem das Mischungsverhältnis der Chlor- und Borisotopen ermittelt. Er findet bei Chlor ein Intensitätsverhältnis von 1,46 gegenüber dem aus den bekannten Atomgewichten leicht berechenbaren von 1,59 und bei Bor entsprechend 3,63 : 1 gegenüber 4,26. Den jedesmal etwas zu kleinen Wert glaubt er dem sicherlich zutreffenden Grunde zuschreiben zu müssen, daß ein Teil der zur Messung verwandten Linien nicht überlagerungsfrei waren, was die Werte stets zu klein erscheinen läßt. Als einen weiteren Grund für das zu

---

* R. T. Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, 1, 1929.
** S. M. Naudé, Phys. Rev. **36**, 333, 1930.
*** G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **9**, 43, 1930.
**** A. Elliott, Dissertation Utrecht; siehe auch Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 638, 1930; Nature, July 26., 1930; ZS. f. Phys. **67**, 75, 1931.

kleine Intensitätsverhältnis möchten wir beim Absorptionsspektrum des Chlors auch noch die Nichtgültigkeit des Lambertschen Absorptionsgesetzes angeben. Setzt man daher beide Fehlerquellen, die leicht 10 bis 20% am Resultat fälschen können, in Rechnung, so glauben wir aus den Messungen von Elliott den Schluß ziehen zu können, daß innerhalb der Fehlergrenze (10%) sowohl bei symmetrischen (Cl_2) als auch bei unsymmetrischen (BO) Molekülen das Intensitätsverhältnis der Isotopenlinien das richtige Mischungsverhältnis der Isotopen ergibt*.

Die Berechnung der Isotopenkonzentration aus den Intensitäten ihrer Bandenspektren ist leicht. Liegen z. B. beim Element *zwei* Isotope im Mischungsverhältnis $x : y$ vor, so können von diesem Element *drei* Molekülarten auftreten, nämlich $A^x A^x$, $A^x A^y$, $A^y A^y$, und zwar in einem Mischungsverhältnis von

$$x^2 : 2\,xy : y^2.$$

Es tritt aber bei allen symmetrischen Molekülen noch die Komplikation des Intensitätswechsels auf und beim Sauerstoff $O^{16}O^{16}$ liegt der Fall so, daß jede zweite Linie der Bande vollkommen fehlt. Demzufolge sind die vorhandenen Linien relativ zu einem unsymmetrischen Molekül — wie es $O^{16}O^{18}$ z. B. ist, dessen Bande sämtliche Linien enthält — *doppelt so stark*. Wie sich in dieser Beziehung die dritte Molekülart $O^{18}O^{18}$ verhält, wissen wir nicht, da sie noch nicht aufgefunden ist, doch vermuten wir einen Intensitätswechsel im Verhältnis 2 : 1, so daß die stärkeren Linien um $\frac{1}{3}$ intensiver, die anderen Linien um $\frac{1}{3}$ schwächer wären als die entsprechenden eines unsymmetrischen Moleküls. Wir hätten also dann das Intensitätsverhältnis

$$2\,x^2 : 2\,xy : (1 \pm \tfrac{1}{3})\,y^2 \qquad (1)$$

zu erwarten. Wir erhalten hieraus das Resultat, daß $\overline{\beta}$ das Intensitätsverhältnis der A-($O^{16}O^{16}$) Bande zur A'-Bande ($O^{16}O^{18}$) direkt das Mischungsverhältnis der Atome wiedergibt und ebenso ist es bei der entsprechenden Bande $O^{16}O^{17}$ des dritten Isotops.

Sind nun drei Isotopen im Verhältnis $A^x : A^y : A^z = x : y : z$ vorhanden, so ist das mittlere Atomgewicht der Mischung gegeben durch

$$\bar{A} = A^x + \Delta A^y\,(y/x) + \Delta A_1^z \cdot (z/x), \qquad (2)$$

* Siehe auch T. W. Dunham, Phys. Rev. **36**, 1553, 1930; W. F. Giauque u. H. W. Johnston, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1436, 1929. Wie die abweichenden Befunde von A. S. King und R. T. Birge (Astrophys. Journ. **72**, 19, 1930; Phys. Rev. **35**, 133, 1930) zu deuten sind, die glauben am $C^{12}C^{13}$ eine Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von den Anregungsbedingungen (Emission im Ofen und im Bogen) gefunden zu haben, steht noch aus.

wo $\Delta A^v = A^v - A^z$ und $\Delta A^z = A^z - A^z$ die Differenzen der Atomgewichte sind und wo bereits von der Tatsache Gebrauch gemacht wurde, daß die Konzentration von A^z bei weitem überwiegt.

Hier beim Sauerstoff besteht die Schwierigkeit der Untersuchung lediglich im Auffinden eines gangbaren Weges, das große Intensitätsverhältnis von rund 1 : 1000 bei den Messungen sicher überbrücken zu können. Chemisch-analytisch liegt der Fall ja so, daß man gezwungen ist, die „Verunreinigungen" eines zu etwa 99,8% reinen Materials bis auf 0,01% zu bestimmen, ohne eine vorherige Anreicherung dieser Verunreinigungen vornehmen zu können.

Bei dem von Babcock (und auch von Naudé) angewandten Verfahren durch Variation der Schichtdicken, nämlich durch Vergleich einer Sonnenaufnahme mit Zimmeraufnahmen verschiedener Lichtweglängen diese Überbrückung vorzunehmen, könnten Bedenken vorliegen, obwohl wir es mit Hilfe unserer früheren Messungen auch angewandt haben.

Das Verfahren setzt nämlich die genaue Kenntnis der Atmosphärendicke voraus, die sich aus der Höhe des Sonnenstandes h und der Höhe der sogenannten homogenen Sauerstoffatmosphäre (7,23 km) nach der Formel $l = 7{,}23/\sin h$ nur angenähert berechnen läßt. Es setzt aber vor allen Dingen voraus, daß die Gestalt der Absorptionslinien bei der atmosphärischen und bei der Zimmerabsorption die nämliche ist, und diese Bedingung dürfte nicht sicher genug erfüllt sein, da die atmosphärischen Linien bei geringerem Druck und bei tieferer Temperatur photographiert werden, aller Wahrscheinlichkeit nach also schärfer sind. Schärfere Linien bedingen aber, daß die Intensität der atmosphärischen Linien zu klein, das Mischungsverhältnis jedoch *zu groß* gemessen wird*.

Eine direkte Messung des Intensitätsverhältnisses kommt selbstverständlich nicht in Betracht, ferner wollten wir auch nicht auf die großen Vorzüge einer Nullmethode, d. h. auf den Vergleich von Linien *gleicher* Intensität verzichten. Wir halten daher das folgende Verfahren für das beste und widerspruchfreieste: In der vorhergehenden Arbeit haben wir das Gesetz der Intensitätsverteilung in den atmosphärischen Sauerstoffbanden mit einer experimentellen Sicherheit von $1 \pm 2\%$ festgelegt: Die

---

* Bei nicht idealem Spektralapparat (begrenztes Auflösungsvermögen) hängt die Gesamtabsorption der Linie bzw. die maximale Absorption noch von der Halbwertsbreite der Linie ab, wird also bei schärferen Linien zu klein gemessen. Siehe z. B. die vorhergehende Arbeit von W. H. J. Childs u. R. Mecke, ferner W. Schütz, ZS. f. Phys. **64**, 682, 1930.

Gesamtabsorption (Intensität) einer Sauerstofflinie ist danach gegeben durch den Ausdruck

$$I = \mathrm{C} \cdot N \cdot i \cdot e^{-E/kT}/kT, \tag{3}$$

in dem C einen hier konstanten Faktor, N die Anzahl der absorptionsfähigen Moleküle, i den sogenannten i-Faktor und $e^{-E/kT}/kT$ den Boltzmannfaktor der Energieverteilung bedeuten.

Die i-Faktoren stehen aber mit den Totalimpulsen des Moleküls (Liniennumerierung) in einfacher Beziehung, und zwar konnten wir feststellen, daß für die vier Zweige der Bande gilt:

$$\left.\begin{array}{ll} R_1(J)\, i = J + \frac{1}{2} & P_3(J)\, i = J + \frac{1}{2} \\ R_2(J)\, i = J - 1 & P_2(J)\, i = J + 2 \end{array}\right\}. \tag{4}$$

Die Methode besteht nun darin, aus den gemessenen Intensitätskurven der beiden Banden A und A' *auf ein und derselben Aufnahme* diejenigen Stellen festzustellen, die *gleiche* Intensität miteinander haben. Bezeichnen wir daher mit gestrichenen Buchstaben die Molekülkonstanten der A'-Bande ($O^{16}O^{18}$), so gilt in diesem Falle also

$$N i e^{-E/kT} = N' i' e^{-E'/kT} \tag{5}$$

und das Mischungsverhältnis ist

$$N/N' = (i'/i)\, e^{(E-E')/kT}. \tag{6}$$

Bei diesem Verfahren machen wir also — von der gleichen Absorptionsfähigkeit der beiden Molekülarten abgesehen, die aber allen derartigen Intensitätsmessungen zugrundeliegt — lediglich die Annahme der gleichen Liniengestalt, und gegen diese Annahme dürften kaum Bedenken erhoben werden können. Eine Schwierigkeit besteht aber noch: Obige Formeln gelten selbstverständlich nur für eine homogene, überall gleichmäßige Temperaturverteilung und diese Voraussetzung ist bei der Atmosphäre, wo die Temperatur bekanntlich bis auf -55^0 abnimmt, um dann erst in der Stratosphäre (12 km) konstant zu bleiben, nicht erfüllt. Dieser Einfluß der Temperaturabnahme läßt sich jedoch leicht berechnen, wenn wir einen linearen Temperaturgradienten mit der Höhe annehmen, eine Annahme, die mit den meteorologischen Beobachtungen (s. unten und Fig. 1) durchaus nicht im Widerspruch steht. Wir setzen daher für den funktionalen Zusammenhang zwischen Luftdruck und Temperatur die Formel an:

$$p = c e^{-\varepsilon/kT} \tag{7}$$

und führen einen *Mittelwert* der Linienintensität durch den Ansatz

$$\overline{I} = \frac{C \cdot N \cdot i}{p_0} \int \frac{e^{-E/kT}}{kT} dp \tag{8}$$

ein. Die Integration dieses Ausdruckes unter Benutzung von Gleichung (7) zwischen den Grenzwerten T_0 (Bodentemperatur) und 0 führt dann auf die Intensitätsformel

$$\overline{I} = C \cdot N \cdot i \cdot e^{-E/kT_0} \left(\frac{\varepsilon}{E+\varepsilon}\right)\left(\frac{1}{kT_0} + \frac{1}{E+\varepsilon}\right). \tag{9}$$

Machen wir ferner noch von der Tatsache Gebrauch, daß $E + \varepsilon \gg kT_0$ ist, so erhalten wir für das *korrigierte* Mischungsverhältnis den Wert

$$N/N' = (i'/i)_0^{\varepsilon} e^{(E-E')/kT_0} \left(\frac{E+\varepsilon-kT_0}{E'+\varepsilon-kT_0}\right). \tag{10}$$

Sind E und kT_0 in Frequenzeinheiten gegeben, so berechnet sich die Korrekturgröße aus der Barometerformel und dem Temperaturgradienten dT/dh (= Abnahme der Temperatur pro 100 m Erhebung) zu

$$\varepsilon = \left(\frac{273}{1{,}43}\right) \cdot (T/H) \cdot dh/dT = 770/d\ T/dh$$

(H = Höhe der homogenen Sauerstoffatmosphäre = 7,23 km), wobei für T die Bodentemperatur von 20° C zugrunde gelegt wurde*.

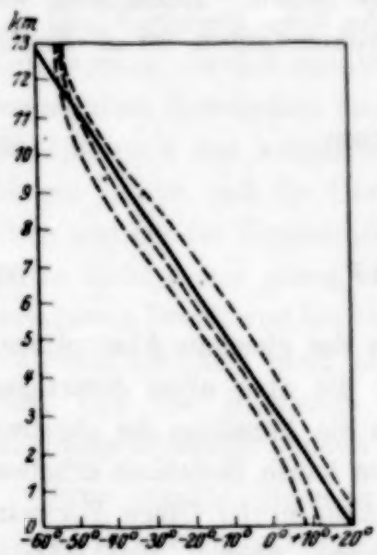


Fig. 1. Temperaturverteilung in der Atmosphäre (Mittelwerte).

Meteorologische Messungen** ergeben nun im Mittel Temperaturgradienten (°C/100 m) von etwa 0,50° am Boden bis etwa 0,70° in etwa 8 km Höhe, die dann in der Stratosphäre bei rund 12 km Höhe und einer Temperatur von — 55° Null werden, doch hier spielt die Sauerstoffabsorption keine Rolle mehr. Legt man diese Werte zugrunde, so erhält man für ε den Durchschnittswert 1300 cm^{-1}. Ferner haben wir noch — um sicher zu gehen — die Gleichung (8) unter Zugrundelegung der Temperaturmittelwerte selbst (s. Fig. 1) graphisch integriert, kommen aber zu demselben Resultat, so daß wir der einfachen Korrekturformel (10) vor der mühsamen

* Auch die genauere Jordansche Barometerformel ergibt praktisch denselben Wert.

** Siehe z. B. A. Wegener in Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) XI, S. 156, 1926.

graphischen Integration den Vorzug geben. Nun sind die Sonnenaufnahmen an schönen klaren Sommertagen bei längerer stabiler Wetterlage gemacht worden. Man kann daher annehmen, daß sich obige Mittelwerte — ungestört durch Inversionsschichten — tatsächlich ausgebildet haben, trotzdem glaubten wir aber doch, die Formel (10) auch experimentell bestätigen zu müssen. Hierzu wählten wir die geeignetere B-Gruppe λ 6800 der Sauerstoffbanden und bestimmten nach dem gleichen Prinzip aus der Intensitätskurve, welche Linien zu beiden Seiten des Maximums die gleiche Intensität besaßen. Bezeichnen wir sie mit den Indizes 1 und 2, so ist also, da jetzt $N_1 = N_2$ ist,

$$\frac{E_1 + \varepsilon - kT_0}{E_2 + \varepsilon - kT_0} = (i_1/i_2)\, e^{(E_2 - E_1)/kT_0}.$$

Hieraus berechnet sich dann ε leicht. Da es aber eine Korrekturgröße ist, streuen die Einzelwerte allerdings stärker als die aus den Temperaturgradienten berechneten. Trotzdem erhält man als Mittel fast den gleichen Wert (1200 ± 150). Wir halten daher den Wert 1300 cm^{-1} mindestens bis auf 10% für richtig und da ein solcher Fehler später im Endresultat nur einen Fehler von 5% bedingt, so dürfte durch die Temperaturkorrektion in der Bestimmung des Mischungsverhältnisses kein größerer Fehler als 5% zu erwarten sein.

Messungen. Die beiden zur Auswertung geeigneten Aufnahmen wurden an einem klaren Sommertage (18. Juni 1930) bei tiefem Sonnenstand um $18^h\,5'$ und $19^h\,5'$ Ortszeit in Bonn gemacht. Die berechnete Sonnenhöhe betrug danach 17^0 bzw. $8^0\,30'$ und die Schichtdicke der Atmosphäre wäre nach der Formel $d = 7{,}23/\sin h$ berechnet etwa 25 und 50 km. Als Spektralapparat diente ein großes Rowlandsches Originalgitter von 6,4 m Krümmungsradius (Dispersion 2 Å/mm, Auflösungsvermögen 100000). Das Sonnenlicht konnte mit Hilfe eines Heliostaten leicht ins Gitterzimmer gebracht werden. Als Platten kamen Agfa-Ultrarotplatten zur Verwendung, die nach Vorschrift mit Ammoniak übersensibilisiert waren und mit Rodinal entwickelt wurden. Die Belichtungszeiten betrugen 10 bzw. 20 Minuten, obige Zeitangaben beziehen sich auf die Mitte der Expositionszeit. Da sämtliche Schwärzungen auf Intensitäten umgerechnet werden sollten, besonders um später einen Vergleich mit unseren Zimmeraufnahmen zu ermöglichen, mußten wir auch noch die Schwärzungskurven der Platten ermitteln. Dies geschah wieder nach der bewährten Rastermethode von Frerichs*, Fig. 2

* R. Frerichs, ZS. f. Phys. **31**, 305, 1925.

bringt diese Schwärzungskurven, im übrigen verweisen wir hier auf unsere vorhergehende Arbeit.

Soweit die Aufnahmetechnik. Fig. 3 bringt eine vergrößerte Reproduktion der Sonnenaufnahme, in der man die schwachen Isotopenlinien zwischen den breiten Linien der A-Gruppe eingebettet liegen sieht. Hierdurch war es bedingt, daß von der A'-Bande für die Ausmessung lediglich

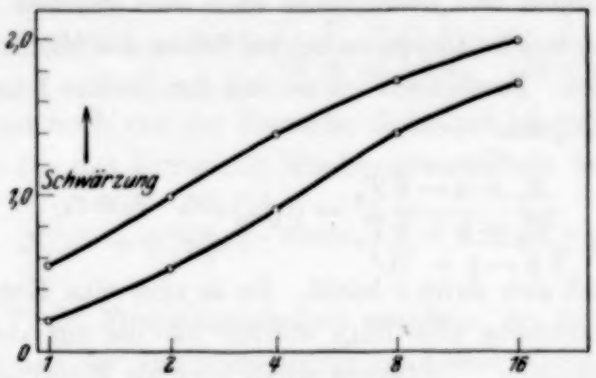


Fig. 2. Schwärzungskurven.

die Linien $P_2(0)$ und $P_2(10)$ bis $P_2(22)$ — im ganzen also acht Linien — als praktisch überlagerungsfrei in Betracht kamen (Fig. 4). Diejenigen Linien, die mit diesen die gleiche Intensität haben, liegen zwischen $P_2P_3(30)$ und $P_2P_3(34)$ der A-Bande, doch kamen die Linien von $P_2P_3(24)$ an zur Ausmessung (Fig. 5). Die Platten wurden mehrmals mit Registrierphotometer ausgewertet, und zwar Platte I (50 km) mit einem Photometer Mollscher Konstruktion, Platte II mit einem Zeissschen Registrierphotometer*. Die Resultate bringen die Tabellen 1 (A'-Bande, $O^{16}O^{18}$) und 2 (A-Bande, $O^{16}O^{16}$). Sie enthalten in den ersten Spalten die Linienbezeichnung, den

Tabelle 1. A'-Bande.

	i'	E'	$i'e^{-E'/kT}$	korr.	Intensität gemessen		N/N'	
					I	II	I	II
P_2 (0)	2	2,7	1,974	2,320	0,125	—	650	—
P_2 (10)	12	179	5,000	5,008	0,250	0,125	570	790
P_2 (12)	14	247	4,190	4,040	0,200	0,102	630	830
P_2 (14)	16	326	3,262	2,970	0,160	0,087	630	760
P_2 (16)	18	415	2,368	2,026	0,100	0,073	680	650
P_2 (18)	20	516	1,616	1,302	0,080	0,052	550	630
P_2 (20)	22	627	1,032	0,774	0,060	0,037	500	—
P_2 (22)	24	748	0,622	0,438	0,035	0,024	—	—

* Dies war durch unsere Übersiedlung nach Heidelberg bedingt. Wir sind Herrn Prof. Ferd. Schmidt, Heidelberg, zu großem Dank verpflichtet, daß er uns diese Registrierungen ermöglichte.

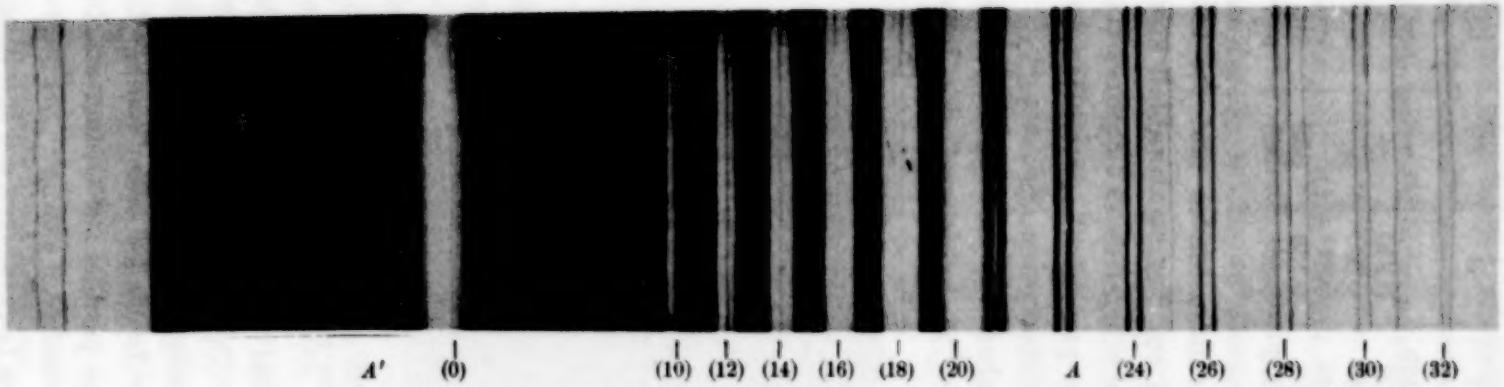


Fig. 3. A- und A'-Bande bei tiefem Sonnenstande (etwa $8\,^1/_2\,^0$). Vergrößerung 2,5 mal.

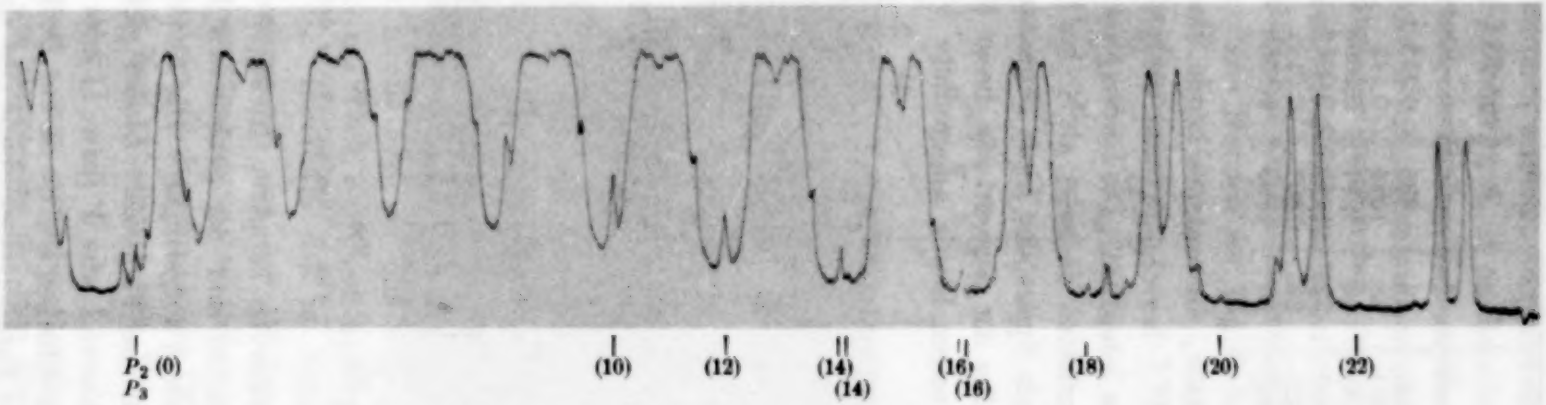


Fig. 4. Registrierkurve der Isotopenlinien ($O^{16}O^{18}$) $P_2(0)$, $P_2(10)$ bis $P_2(22)$ und ($O^{16}O^{17}$) $P_2(14)$, $P_3(16)$.

Tabelle 2. A-Bande.

	i	E	$ie^{-E/kT}$	korr.	Intensität gemessen		N/N'	
					I	II	I	II
P_2 (24)	26	936	0,272	0,158	0,625	—	—	—
P_2 (26)	28	1084	0,141	0,077	0,55	0,330	—	—
P_2 (28)	30	1247	0,0686	0,0350	0,46	0,280	—	—
P_2 (30)	32	1421	0,0312	0,0149	0,34	0,224	—	—
P_2 (32)	34	1607	0,0121	0,0054	0,18	0,133	630	810
P_2 (34)	36	1803	0,0054	0,0023	0,075	0,055	520	580

i-Faktor, die entsprechende Energie des Grundzustandes und die nach $ie^{-E/kT}$ berechnete und nach Gleichung (9) auf Temperaturabfall korrigierte Intensität. Die beiden folgenden Spalten bringen dann die gemessenen Intensitäten definiert als $-\log D$, wo D die prozentuale Durchlässigkeit der als Spitze der Linie gemessenen Maximalabsorption bedeutet.

Bei der Auswertung dieser Messungen haben wir das bei Intensitätsmessungen häufig angewandte Verfahren des „Aufschiebens" der Inten-

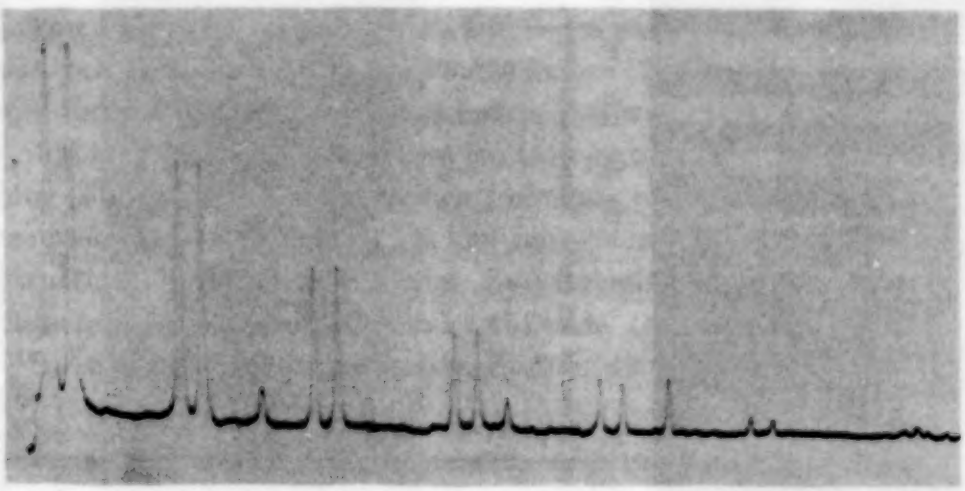


Fig. 5. Registrierkurve der Vergleichslinien P_2, P_3 (22) bis (34).

sitätskurven benutzt: In Fig. 6 sind jedesmal die *Logarithmen* der berechneten und der gemessenen Intensitäten (Spalte 5 und 6 bzw. 7 der Tabellen) aufgetragen. Die Anwendung der eingangs kurz skizzierten Methode des *Vergleiches Linien gleichgemessener Intensität besagt dann*, daß die Kurve I oder I' (bzw. II oder II') so lange parallel zur Ordinatenachse zu verschieben ist, bis sie zur Deckung mit der anderen gelangt. Der Betrag dieser Parallelverschiebung gibt dann sofort den Logarithmus des Mischungsverhältnisses an. Aber abgesehen von dieser bequemen Berechnungs-

möglichkeit haben wir diese Methode der Auswertung auch noch aus einem anderen Grunde gewählt. Bestände nämlich strenge Proportionalität zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten*, d. h. ist das Lambertsche Exponentialgesetz der Absorption erfüllt, so müßten sich als Kurven Gerade unter 45° Neigung ergeben. Nun wissen wir aber schon von unseren Untersuchungen über den Intensitätsverlauf der Banden her, daß dieses Gesetz nicht streng erfüllt ist, und wir erwarten daher hier wie dort einen flacheren Verlauf der Kurven, fordern aber, daß für kleine Intensitäten die Kurven in die 45°-Gerade einbiegen. Die Kurven der Fig. 6 lassen

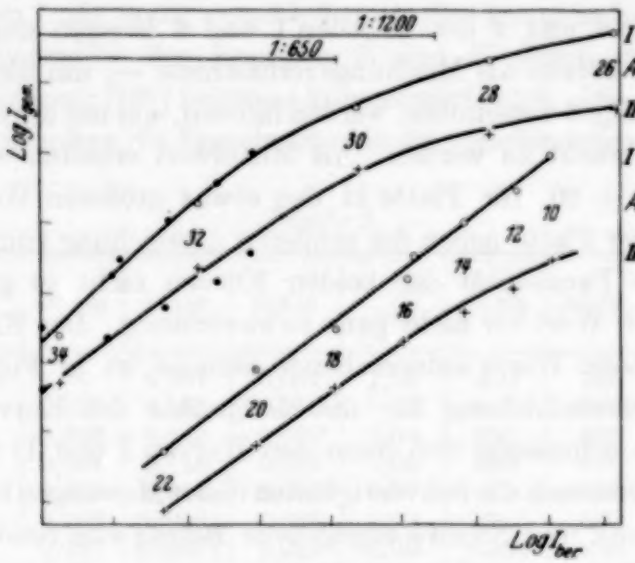


Fig. 6.

also zunächst erkennen, daß diese Forderung erfüllt ist, am besten wohl noch bei Kurve I'. Daß Kurve I bei den Linien $P_2(30) \cdot P_2(28)$ und $P_2(26)$ schließlich sehr stark abbiegt, darf nicht wundernehmen, da sich hier schon die Verbreiterung der Linien bemerkbar macht und wir uns wegen des steilen Intensitätsanstieges sehr schnell der praktisch 100%igen Absorption im Linienmaximum nähern (vgl. Fig. 4). Innerhalb des in Betracht kommenden Meßbereiches sind die Abweichungen von der 45°-Geraden aber nicht größer als die bei unseren Zimmeraufnahmen schon früher beobachteten. Einen etwas flacheren Verlauf zeigen die Kurven II und II' und wir konnten dies auf eine kleine sich noch bemerkbarmachende Trägheit

* Die bei den berechneten Intensitäten einzig mögliche Unsicherheit — die Temperaturkorrektion — würde in der Hauptsache nur eine Parallelverschiebung der Kurven bedingen. Wie eingangs erwähnt, kann diese Unsicherheit aber nicht mehr als 5% betragen.

des Registrierfadens zurückführen*. In unserem Falle, wo wir nur die Parallelität der Kurven fordern, schadet dieses nicht, und wir erwähnen diese Tatsache auch nur, um zu zeigen, daß die Abweichungen vom Exponentialgesetz nicht nur durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Spektralapparates bedingt zu sein brauchen, sondern daß das ganze Auswertungsverfahren berücksichtigt werden muß. Wir knüpfen daran aber die *Forderung, daß jede quantitative Absorptionsuntersuchung, die Anspruch auf größere Genauigkeit machen will, durch Variation von Schichtdicke und Konzentration (d. h. der Linienintensität) das Lambertsche Absorptionsgesetz zunächst zu prüfen hat.*

Die Spalten 8 und 9 der Tabellen 1 und 2 bringen nun die Beträge — umgerechnet bereits als Mischungsverhältnisse —, um die die einzelnen Meßpunkte der Fig. 6 verschoben werden müssen, um mit der anderen Kurve zur Deckung gebracht zu werden. Als Mittelwert erhalten wir für Platte I den Betrag 590 ± 20, für Platte II den etwas größeren Wert 720 ± 40. Da aber bei dieser Platte neben der größeren Abweichung vom Absorptionsgesetz auch die Parallelität der beiden Kurven nicht so gut erfüllt ist, halten wir diesen Wert für nicht ganz so zuverlässig. Der Mittelwert wäre 650 : 1. Die diesem Werte entsprechende Strecke ist in Fig. 6 angegeben und die Parallelverschiebung für die Meßpunkte der Kurven I′ und II′ ausgeführt. Sie schmiegen sich dann den Kurven I und II noch sehr befriedigend an, wenn man die Schwierigkeiten dieser Messungen berücksichtigt. Der von Babcock und Naudé angegebene Betrag von rund 1200 : 1 fällt jedoch außerhalb jeder noch so groß angenommenen Fehlergrenze.

Zur weiteren Kontrolle unseres Wertes wenden wir nun auch das Verfahren von Babcock an und vergleichen unsere Sonnenaufnahmen mit entsprechenden Zimmeraufnahmen. Hierbei müssen wir allerdings auf die Nullmethode verzichten und daher eine gewisse Unsicherheit in der Gültigkeit des Exponentialgesetzes in Kauf nehmen. Diese und unsere früheren Untersuchungen scheinen aber doch zu zeigen, daß die Abweichungen etwa vom gleichen Betrag sind, so daß sich der hierdurch bedingte Fehler teilweise heraushebt. Eine weitere Unsicherheit kommt bei der Ermittlung der Schichtdicke der Atmosphäre herein, da bei dem tiefen Sonnenstand diese sich zeitlich schon stark ändert (bei I etwa 0,8 km/Min., bei II etwa 0,2 km/Min.) und unsere Zeitangaben nur Mittelwerte sind. Wir schätzen diese Unsicherheit auf höchstens 10% der Schichtdicke.

---

* Dies zeigte der Vergleich von Registrierungen derselben Platte I mit den beiden Photometern.

Sind nun I und I′ die gemessenen Intensitäten der Zimmeraufnahme (A-Bande) und der Atmosphärenaufnahme (A'-Bande), d_z und d_a die entsprechenden Schichtdicken, so ist das Mischungsverhältnis der beiden Isotopen gegeben durch

$$N/N' = (I/I')_{\text{gem.}} \cdot (I'/I)_{\text{ber.}} \cdot (d_a/d_z).$$

Für die Zimmeraufnahmen standen uns unsere früheren Messungen zur Verfügung, deren Werte für 62,4 und 32,8 m Schichtdicke wir direkt der dortigen Tabelle 2 entnehmen können. Spalte 6 der Tabelle 3 läßt ferner erkennen, daß der Korrekturfaktor $(I'/I)_{\text{ber.}}$ auf gleiche Energie und gleiche Temperatur von 1 nur wenig verschieden ist, also kaum in Betracht kommt, da die Verschiedenheit der Energien E und E' durch die Temperaturkorrektur [Gleichung (10)] teilweise kompensiert wird. Die letzten Spalten der Tabelle 3 enthalten die Einzelwerte für die verschiedenen Schichtdicken.

Tabelle 3.

	50 km	25 km	62,4 m	32,8 m	(I'/I) ber.	(50/62)	(50/32)	(25/62)	(25/32)
P_2 (0)	0,125	—	0,061	0,051	1,17	460	730	—	—
P_2 (10)	0,25	0,125	0,163	0,110	1,07	560	720	560	710
P_2 (12)	0,20	0,102	0,142	0,087	1,04	590	690	580	680
P_2 (14)	0,16	0,087	0,116	0,067	1,00	580	640	540	590
P_2 (16)	0,10	0,073	0,082	0,053	0,97	670	780	440	540
P_2 (18)	0,08	0,052	(0,052)	0,038	0,93	(490)	670	(370)	530
P_2 (20)	0,06	0,037	(0,037)	0,029	0,90	(430)	660	(360)	540
					Mittel	570	700	530	600

Die Mittelwerte sind entsprechend 570 ± 35, 700 ± 20, 530 ± 30, 600 ± 35. Das Gesamtmittel von $610 \pm 20 : 1$ stimmt also fast vollkommen mit unserer ersten Bestimmung überein. Ob ihm die gleiche Genauigkeit zukommt, läßt sich schwer entscheiden, wir möchten aber doch behaupten, daß unser Mittelwert

$$630 : 1$$

eine Sicherheit von 10% des Wertes in sich birgt, wenn er auch mit den anderen Bestimmungen von Babcock und Naudé nicht in Einklang zu bringen ist.

Eine entsprechende Bestimmung für das dritte Isotop O^{17} ist schon wesentlich schwieriger durchführbar, da eigentlich nur zwei Linien [P_3 (14) und P_3 (16)] als praktisch überlagerungsfrei für die Bestimmung in Betracht kamen und auch diese sind auf den Registrierphotogrammen nur an-

deutungsweise vorhanden (vgl. Fig. 4). Ihre Intensität ist etwa die der Linien $P_2(20)$ und $P_2(22)$ der A'-Bande. Wir müssen uns daher hier mit einer Abschätzung der Größenordnung begnügen und finden dabei Werte von $O^{18}:O^{17}$, die zwischen 4 und 6 : 1 schwanken. Wenn wir also für das Konzentrationsverhältnis der beiden Isotopen O^{18} und O^{17} 5 : 1 angeben, so wollen wir damit lediglich die Größenordnung dieses Wertes bezeichnen, und stehen mit dieser Bestimmung vielleicht noch im Einklang mit den Werten von Babcock und Naudé (8 : 1).

Die Frage, worauf die große Diskrepanz der Werte bei O^{18} aber zurückzuführen ist, läßt sich nicht leicht beantworten, da sowohl Babcock als auch Naudé sehr wenige Angaben über die experimentellen Unterlagen ihrer Messungen machen und wir daher nur auf Vermutungen angewiesen sind. Babcock* macht z. B. keinerlei Angaben über die in der Atmosphäre (Sonnenhöhe) und im Zimmer verwandten Schichtdicken und ebenso nicht über die Art der Intensitätsmessung. Wir fassen daher seine Mitteilungen nur so auf, daß es sich um den visuellen Vergleich zweier Aufnahmen handelt, und daß Babcock lediglich die Größenordnung abschätzen wollte. Auf Grund der langen Erfahrungen bei Absorptionsspektren glauben wir aber doch feststellen zu können, daß hierbei Intensitätsunterschiede im Verhältnis 1 : 2 nicht mehr sicher erfaßt werden können, besonders wenn es sich — wie hier — um feine Linien handelt, die sich zwischen breiten Linien einlagern. Schwerer wiegen vielleicht die Messungen von Naudé**. Wir vermissen aber auch dort die für jede quantitative Absorptionsmessung unbedingt erforderliche Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Molekülzahl und Absorptionsstärke***. Naudé arbeitet in der Gegend λ 2100 mit Quarzspektrographen, benutzt als Lichtquelle das Wasserstoffkontinuum und sensibilisiert seine Platten mit Vaselin. Was bei unseren wohldefinierten Linien bereits Schwierigkeiten machte — die Abweichungen vom Absorptionsgesetz infolge der Unvollkommenheit der Meßapparatur festzustellen — gilt bei seinen Untersuchungen an *partiell* aufgelösten Banden mit kleiner Dispersion im verstärkten Maße. Es ist ja auch zu beachten, daß die Struktur der Isotopenbanden infolge der Verschiedenheit der Molekülkonstanten keineswegs identisch ist, so daß durch Verschiedenheit der Überlagerungseffekte von vornherein falsche Werte entstehen können. Zudem ist eine der Banden durch eine andere noch überlagert und auch die Linienverbreiterung durch Druck macht einige Schwierigkeiten. Solange

* H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 318, 1929.
** S. M. Naudé, l. c.
*** W. Schütz, ZS. f. Phys. **64**, 682, 1930.

also nicht durch Variation von Schichtdicke und Konzentration die Parallelität der Meßkurven gesichert wird, so daß ein „Aufschieben" der Kurven stattfinden kann, nützt auch die Verwendung von Nullmethoden nichts (Vergleich von Banden *gleicher* Intensität). Naudé verwendet aber nur *eine* Schichtdicke und variiert den Partialdruck des NO so lange, bis die beiden Isotopenbanden auf Vergleichsaufnahmen gleich stark erscheinen. Hier wäre dann noch folgendes zu beachten: Nach Angaben von Naudé waren bei einem Mischungsverhältnis von rund 1 : 1000 die Partialdrucke des NO etwa 5 und 0,005 cm. Als Beigas wurde stets Stickstoff gewählt. Bei einer Meßgenauigkeit von 10% — wie sie Naudé angibt — darf daher die Verunreinigung dieses Stickstoffs durch Sauerstoff den Partialdruck von 0,00025 cm nicht übersteigen. Es fehlen aber Angaben, wie eine Konzentrationsbestimmung des NO vorgenommen worden ist, und ferner, ob der aus Natriumazid hergestellte Stickstoff tatsächlich einen Reinheitsgrad von unterhalb 0,0003% (!) Sauerstoffbeimengung besaß. Eine Verunreinigung jedoch durch nur 0,002%, die wir durchaus für möglich halten, würde aber den Wert des Mischungsverhältnisses bereits verdoppeln.

Wir möchten nun durch diese Kritik keineswegs die schönen und wertvollen Untersuchungen von Naudé, die in der Sicherstellung der Stickstoffisotopie liegen, herabsetzen, glauben aber doch annehmen zu können, daß das Mischungsverhältnis der Isotopen auch hier nur der Größenordnung nach richtig wiedergegeben ist.

Bei der Wichtigkeit, die diesem Wert für die Atomgewichtsbestimmungen usw. zukommt, erwarten wir aber auch, daß unser Wert ebenfalls nochmals mit einwandfreien Methoden nachgeprüft wird. Nehmen wir ihn vorläufig als den sichersten an, so wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs — $O^{16} = 16{,}0000$ als Normale vorausgesetzt — nach Gleichung (2)

$$\bar{A} = 16{,}0035 \pm 0{,}0003$$

und der Umrechnungsfaktor von massenspektroskopischen Atomgewichten in chemische

$$A_{\text{mass.}} = A_{\text{chem.}} \cdot 1{,}00022.$$

Das massenspektroskopisch und das chemisch ermittelte Atomgewicht des Wasserstoffs müßte sich also um diesen Betrag (0,00022) unterscheiden. Er dürfte vielleicht gerade noch außerhalb der Fehlergrenzen beider Methoden liegen und daher feststellbar sein.

Heidelberg, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, Januar 1931.

(Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.)

Photometrie des Neonglimmlichtes.

Von **M. J. Druyvesteyn** und **N. Warmoltz** in Eindhoven (Holland).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931.)

Das Neonglimmlicht wurde visuell photometriert. Es zeigt sich, daß die Lichtstärke proportional der Stromstärke, vollkommen unabhängig vom Kathodenfall (so lange dieser niedriger ist als 285 Volt) und ziemlich unabhängig vom Gasdruck ist, und in der Richtung senkrecht zur Kathode 15 Internationale Kerzen für 1 Amp. beträgt. Auch der Einfluß eines Ar-Zusatzes und eine Neon—Heliummischung und die Abhängigkeit der Intensität von dem mit der Kathode gebildeten Austrittswinkel wurden bestimmt. Die Meßergebnisse können größtenteils durch die Annahme erklärt werden, daß das Glimmlicht hauptsächlich durch Anregung von Ne-Atomen durch verhältnismäßig langsame Elektronen mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 25 Volt entsteht.

§ 1. Einleitung. Da über die Lichtstärke des negativen Glimmlichtes* noch wenig bekannt ist, haben wir die Lichtintensität des negativen Glimmlichtes in Neon als Funktion der Stromstärke, des Kathodenfalls und des Gasdrucks bestimmt; gleichfalls wurde der Einfluß von Beimischungen und die Abhängigkeit von dem mit der Kathode gebildeten Austrittswinkel festgestellt. Als Gas wurde Neon gewählt, da hierbei aus folgenden Gründen die einfachsten Gesetzmäßigkeiten erwartet werden.

1. Die Gesamtlichtstärke einer Neonglimmlampe, wie das Auge sie wahrnimmt, wird praktisch vollkommen durch die roten und gelben Linien $1s - 2p$ bestimmt. Alle höheren Linien sind viel schwächer und liegen größtenteils in einem Gebiet, für das das Auge weniger empfindlich ist.

2. Das Intensitätsverhältnis der $1s - 2p$-Linien im Glimmlicht wurde von Dorgelo und de Groot** bestimmt.

3. Elektronen regen in einer Gasentladung Ne-Atome hauptsächlich in den $2p$-Niveaus an***, also in den Anfangsniveaus der Linien $1s - 2p$.

4. Der Einfluß der metastabilen Atome läßt sich leicht feststellen, da man, wenn man dem Neon etwas Argon zusetzt, ihre Lebensdauer wesentlich verkürzen kann.

---

* N. Hehl, Phys. ZS. **3**, 547, 1902; C. Heinrich, Ann. d. Phys. **80**, 349, 1926.

** H. B. Dorgelo u. W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 897, 1926.

*** F. M. Penning, ebenda **41**, 769, 1927; M. J. Druyvesteyn, ebenda **64**, 781, 1930.

Die bei Ne gefundenen Gesetzmäßigkeiten darf man jedoch nicht auf andere Edelgase anwenden; z. B. gehören nicht nur bei Ar die sichtbaren Linien zu ganz anderen Übergängen als bei Ne, sondern bei Ar ist auch die Anregungswahrscheinlichkeit der 1 *s*-Niveaus sehr groß.

Die Intensität des Glimmlichtes wurde stets bei vollkommen mit Glimmlicht bedeckter Kathode, also im Gebiet des anomalen Kathodenfalls gemessen. In diesem Gebiet hängt der Kathodenfall von der Stromstärke ab, wodurch die Meßergebnisse nicht immer übersichtlich sind. Eine weitere Erschwerung liegt darin, daß bei reinem Neon vor dem Glimmlicht, also in dem Faradayschen Dunkelraum, eine starke Aureole auftritt, die einen Teil der Lichtemission des Glimmlichtes absorbiert und reemittiert.

§ 2. Methode. Bei den verwendeten Glimmlampen bestand die Kathode aus einer flachen mattierten, auf der Rückseite isolierten Eisen- oder Nickelplatte, die Anode aus einem wenige Millimeter vor der Kathode angebrachten Ring. Bisweilen wurden Lampen mit niedrigem Kathodenfall benutzt, wobei von nachstehenden Überlegungen ausgegangen wurde. In einem bestimmten Gas besteht ein Zusammenhang zwischen dem normalen Kathodenfall V_n und dem Austrittspotential φ der Kathode. In Neon ist $V_n/\varphi = 43$*. Nun haben de Boer und Teves** Cs—Cs_2O-Kathoden für Photozellen hergestellt, wobei φ ungefähr 1 Volt beträgt; wir erwarten also einen Kathodenfall von ungefähr 43 Volt. Zur Herstellung dieser Kathoden wurde auf eine Ni-Platte Cs angebracht und oxydiert, wonach nochmals etwas Cs aufgetragen wurde. Mit einer derartigen Kathode gelang es uns, in reinem Ne eine Brennspannung von 37 Volt zu erzielen, ohne daß hierbei eine merkliche Zerstäubung von Cs erfolgte. Man muß allerdings dafür sorgen, daß der durch die Lampe fließende Strom nicht zu groß ist.

Es wurde nicht der Kathodenfall, sondern die Brennspannung gemessen, die wahrscheinlich nur einige Volt höher ist***.

Bei den Messungen wurden zwei Photometer gebraucht, und zwar meistens ein Flimmerphotometer nach Bechstein****. Mit diesem Photometer maßen wir die Intensität des Glimmlichtes in der senkrechten Richtung zur Kathode. Mitunter wurde wegen der größeren Lichtstärke auch ein Würfelphotometer benutzt. Als Abschwächer diente ein rotierender Sektor.

---

* Handb. d. Exp.-Phys. Bd. **13** (3), S. 359. Art. Mierdel.

** J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **65**, 489, 1930.

*** In der ZS. f. Phys. **62**, 764, 1930 steht irrtümlicherweise, daß die Brennspannung einige Volt niedriger sei als der Kathodenfall; gemeint ist aber höher.

**** W. Bechstein, ZS. f. Instrkde. **26**, 249, 1906.

Wegen des Auftretens von Flecken im Glimmlicht bei hohem Gasdruck (ungefähr 1 cm) war eine vollständige Reproduzierbarkeit der Messungen oft nur schwer zu erreichen.

§ 3. Ergebnisse. Die Abhängigkeit der Lichtintensität von der *Stromstärke* wurde mit dem Würfelphotometer gemessen, wobei vor der Lampe eine Milchglasscheibe angebracht war. Fig. 1 gibt die Lichtintensität als Funktion der Stromstärke einer Lampe an, deren Kathode mit Cs—Cs_2O bedeckt war (Gasdruck 6 mm, Kathodenoberfläche 3,4 cm^2). Während sich die Stromstärke von 0 bis 60 mA änderte, stieg die Brennspannung von 80 auf 160 Volt. Fig. 2 zeigt die Ergebnisse mit einer Eisenkathode bei verschiedenem Druck (Kathodenoberfläche 16,7 cm^2). Bei den Kurven I bis IV ist die Lichtstärke ziemlich proportional der Stromstärke. Bei Kurve V ist von Linearität keine Rede. Man muß jedoch bedenken, daß sich bei Änderung von Stromstärke und Druck auch die Brennspannung ändert; bei Kurve V war die Brennspannung wesentlich höher als bei den anderen Kurven. Die Ergebnisse der Fig. 1 und 2 kann man wie folgt zusammenfassen: Die Lichtstärke einer Ne-Glimmlampe ist der Stromstärke proportional, solange der Kathodenfall niedriger als ungefähr 285 Volt ist*. Wenn der Kathodenfall dagegen höher als 285 Volt ist, nimmt die Lichtstärke mit steigender Stromstärke rasch zu, wozu also ein steigender Kathodenfall gehört (Kurve V).

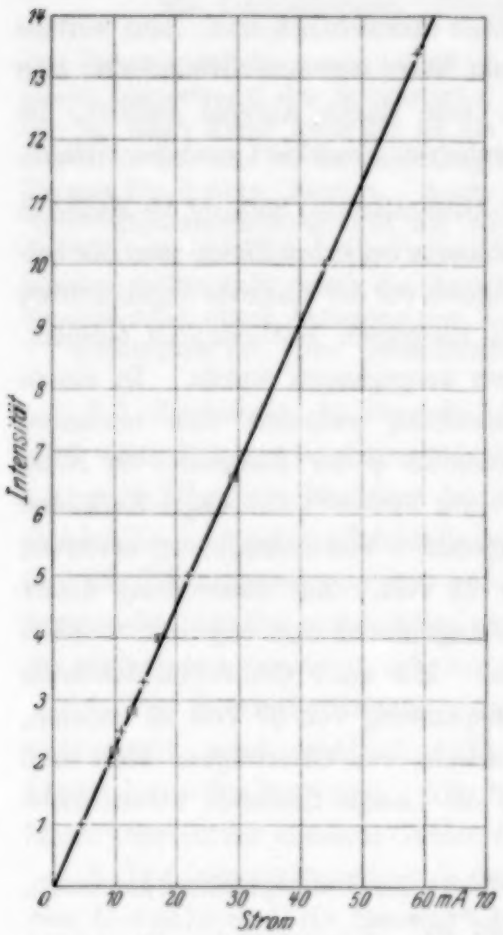


Fig. 1. Die meisten Messungen sind bei zunehmendem Strom gemacht, die Meßpunkte bei abnehmendem Strom sind von einem Quadrat umgeben.

Die Abhängigkeit der Intensität des Glimmlichtes vom *Kathodenfall* wurde mit einer Lampe bestimmt, in der zwei gleichgroße Nickelbleche

* Aus diesen Messungen kann man nur schließen, daß diese Spannung in der Nähe von 285 Volt liegt. Die genauere Bestimmung liefert aber ungefähr 285 Volt (Fig. 4).

nebeneinander als Kathode aufgestellt waren. Zwischen diesen befand sich eine drahtförmige Anode. Von den Kathoden war nur eine mit einer

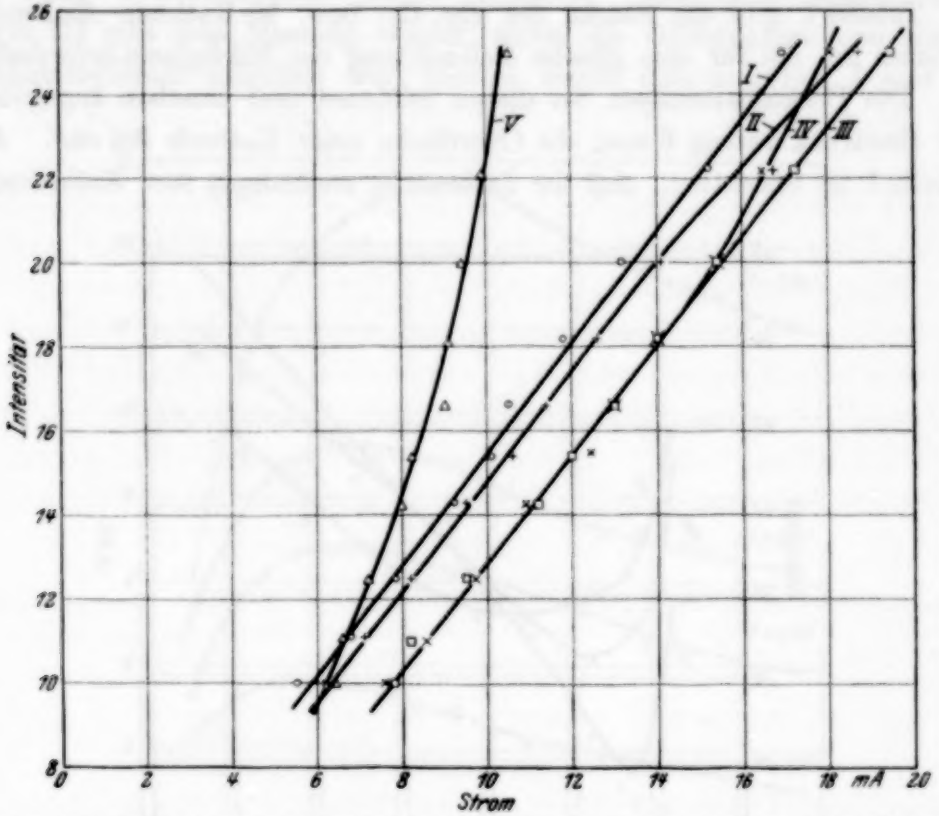


Fig. 2. Bei Kurve I war der Druck 14,8 mm, die Brennspannung variierte in der Meßreihe von 200 bis 222 Volt. Bei II Druck 11,4 mm, Spannung 209 bis 260 Volt. Bei III Druck 7,6 mm, Spannung 250 bis 292 Volt. Bei IV Druck 5,0 mm, Spannung 280 bis 330 Volt. Bei V Druck 1,8 mm, Spannung 435 bis 520 Volt.

Schicht Cs auf Cs_2O bedeckt. Einige Zentimeter vor der Lampe stand eine Milchglasscheibe, die gegen die Kathoden symmetrisch aufgestellt

Tabelle 1.*

I		V	
Cs	Ni	Cs	Ni
4,6 mA	4,5 mA	57 Volt	210 Volt
7,2	7,2	60	230
10,9	10,8	60,5	245
15,8	15,7	68	258
22,2	21,8	71	270
40,0	32,0	80	304
55,7	39,5	100	330

* Eine horizontale Reihe gehört also zu einer bestimmten Beleuchtung des Milchglases.

war. Die Beleuchtung des Milchglases wurde auf einen bestimmten Wert gebracht, was mit dem Würfelphotometer festgestellt wurde.

Tabelle 1 gibt die Stärke des zur Cs- bzw. Ni-Kathode fließenden Stromes an, die für eine gleiche Beleuchtung des Milchglases erforderlich ist. Die Brennspannungen bei diesen Strömen sind daneben angegeben. Der Gasdruck betrug 6 mm, die Oberfläche einer Kathode 3,4 cm². Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, *daß die Lichtstärke unabhängig vom Kathodenfall*

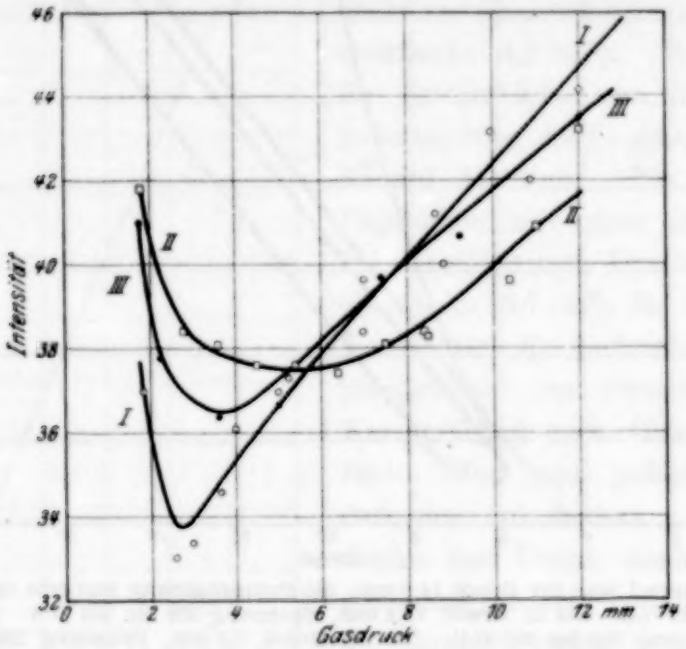


Fig. 3.

ist, solange dieser niedriger ist als ungefähr 285 Volt. Aus der Abhängigkeit der Lichtstärke von Stromstärke und Kathodenfall ersieht man, daß man bei einer Glimmlampe logischerweise von einer Anzahl Kerzen/Ampere und nicht /Watt sprechen kann*, wenigstens solange der Kathodenfall niedriger ist als 285 Volt.

Der Einfluß des *Gasdrucks* auf die Lichtstärke liefert nicht unmittelbar übersichtliche Ergebnisse, hauptsächlich darum, weil bei höherem Druck die Aureole sehr stark ist (siehe hierfür § 4). Aus diesen Gründen wurde die Abhängigkeit der Intensität vom Gasdruck nach verschiedenen Methoden untersucht. Fig. 3 gibt diese Abhängigkeit bei 15 mA (Kathoden-

* Prof. Holst und Dr. Oosterhuis waren durch nicht veröffentlichte Messungen schon früher zu demselben Ergebnis gekommen.

oberfläche = 16,7 cm²) wieder. Kurve I zeigt die Ergebnisse, wenn die Lichtstärke senkrecht zur Kathode gemessen wird. Kurve II stellt die mit einer Ulbrichtschen Kugel gemessene Gesamtausstrahlung dar. Kurve III gibt eine Messung wieder, wobei die Glimmlampe von einem Milchglaszylinder umgeben war; hierbei wurde eine zwischen I und II

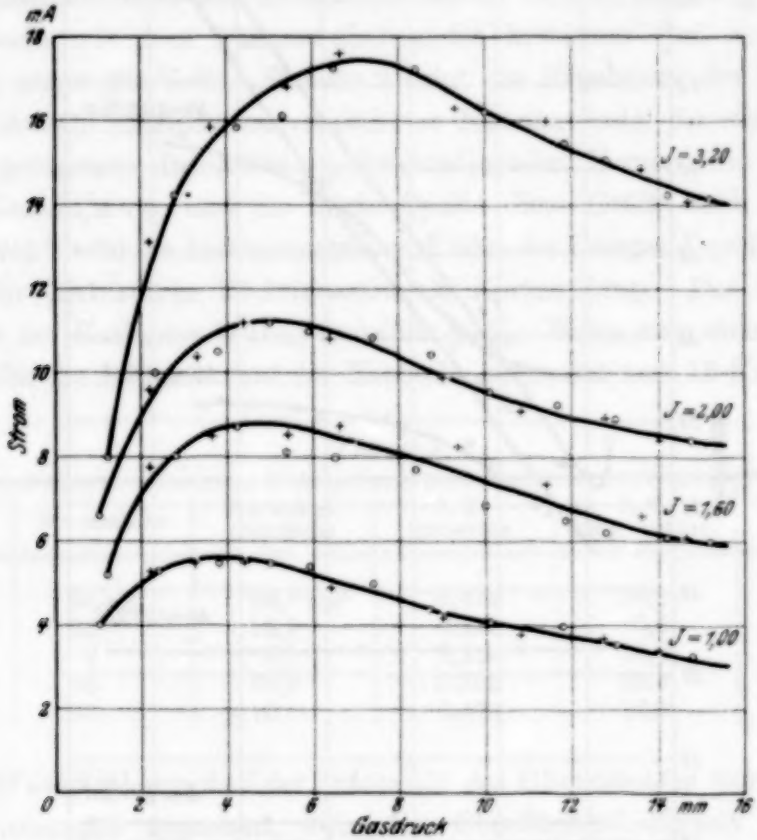


Fig. 4. Die Meßpunkte bei steigendem Druck sind durch Kreuze, die bei abnehmendem Druck durch Kreise angegeben. Die Intensität (J) ist bei jeder Kurve als Parameter angegeben.

liegende Größe gemessen. Der absolute Wert der Intensität ist bei diesen Kurven willkürlich genommen.

Fig. 4 zeigt eine Anzahl Kurven der Stromstärke als Funktion des Druckes nach Methode III (Milchglaszylinder), wobei auf eine bestimmte Lichtintensität eingestellt wurde (Kathodenoberfläche 16,7 cm²). Entsprechend Fig. 3 findet man hier Kurven mit einem Maximum. Dieses Maximum liegt stets bei einer Brennspannung von ungefähr 285 Volt; die Messungen liegen zwischen 280 und 290 Volt.

Der Einfluß eines *Argonzusatzes* auf die Lichtstärke wurde mit dem Flimmerphotometer gemessen (Strahlung in der Richtung senkrecht zur

Kathode). Fig. 5 gibt die Abhängigkeit der Lichtstärke vom Gasdruck bei einem Strom von 12 mA (Kathodenoberfläche 16,7 cm²) bei verschiedenen Prozentsätzen Ar wieder.

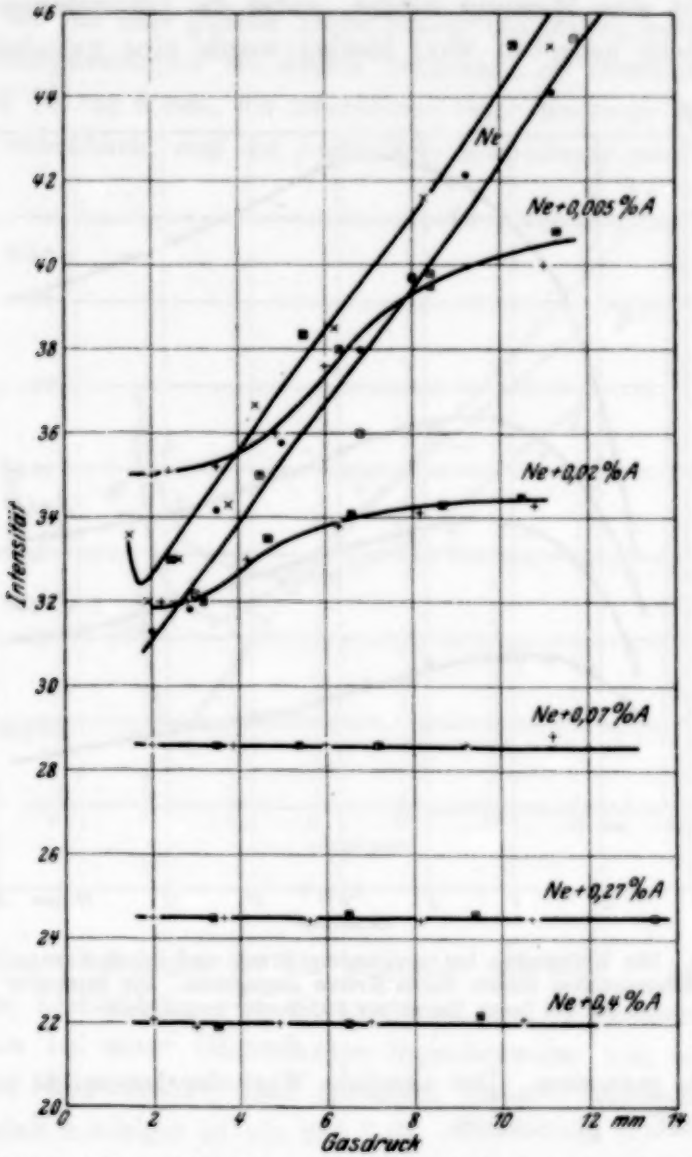


Fig. 5. Die meisten Messungen sind bei abnehmendem Druck gemacht, die Meßpunkte bei steigendem Druck sind durch Quadrate umgeben. Für Neon sind zwei Kurven angegeben, die eine (●) vor Zusatz von Argon, die andere (×) nachher. Vor dieser letzteren Messung wurde die Lampe noch auf 400° C erhitzt, um adsorbiertes Argon auszutreiben.

Wie man sieht, ist die Intensität vom Druck unabhängig, sobald der Ar-Zusatz 0,05% überschreitet. Zwischen 2 und 12 mm ist die rote Ne-Aureole dann gerade verschwunden. Die Intensitätsmessung ist bei einer Ne—Ar-Mischung viel besser reproduzierbar als bei reinem Neon, vielleicht

darum, weil bei der Mischung weniger rasch Flecken im Glimmlicht auftreten. Bei den Messungen mit einer Ne—Ar-Mischung war die Brennspannung immer niedriger als 285 Volt.

Der Einfluß von H_2 auf die Lichtstärke war gut wahrnehmbar, jedoch nur schwer zu messen, da eine geringe Menge H_2 rasch fortbrennt.

Der *absolute Wert der Lichtstärke* wurde in der Richtung senkrecht zur Kathode mit dem Flimmerphotometer bestimmt (bei einer Brennspannung unter 285 Volt). Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen an einer Anzahl Lampen mit mattierter Eisenkathode, die vierte Spalte gibt die gemessene Intensität in Internationalen Kerzen, die fünfte die Anzahl Kerzen/Amp. und die letzte Spalte diese Größe nach Anbringen einer Korrektur für die Lichtabsorption im Glas der Lampe. Durchschnittlich beträgt die Lichtstärke 20 Internationale Kerzen/Amp. Das Reflexionsvermögen der Kathoden betrug ungefähr 30%. Wenn man eine Korrektur anbringt für die Reflexion auf der Kathode, bekommt man 15 Kerzen/Amp.

Tabelle 2.

Druck	Stromstärke	Kathodenoberfläche	I. K. gemessen	I. K. Amp. unkorr.	I. K. Amp. korr.
4,1 mm	26 mA	16,7 cm²	0,474	18,2	20,6
4,1	26	16,7	0,432	16,6	19,2
4,5	7	9,1	0,126	18,0	20,1
4,7	26	16,7	0,505	19,4	—
6,0	26	± 10	0,474	18,2	—

Die *Winkelabhängigkeit* der Intensität des Glimmlichtes wurde mit dem Würfelphotometer gemessen, wobei die Oberflächenhelligkeit der Lampe als Funktion des Winkels, der die austretenden Lichtstrahlen mit der Normalen auf der Kathode bilden, bestimmt wurde. Fig. 6 zeigt das Ergebnis der Messung an einer Lampe mit 6 mm Ne, Kathodenoberfläche 16,7 cm², Stromstärke 4,8 mA. Eine vollkommene Reproduzierbarkeit war bei diesen Messungen jedoch nicht zu erreichen; der Fehler in der Kurve beträgt ungefähr 2%.

Abgesehen von dem Einfluß der Aureole und die Reflexion auf der Kathodenoberfläche wird diese Kurve durch die Absorption des emittierten Lichtes im Glimmlicht bestimmt. Wenn keine Absorption stattfindet, würde die Kurve durch $I(\varphi) = 1/\cos\varphi$ (Eulersche Formel) dargestellt werden, da die Oberfläche unter einem Winkel φ als $\cos\varphi$ verkleinert gesehen wird. Die Strichellinie I gibt $1/\cos\varphi$ an. Wenn die Absorption sehr groß ist, so daß von dem Licht, das dicht bei der Kathode emittiert

wird, durch das Glimmlicht hindurch praktisch nichts mehr sichtbar ist, so wäre $I(\varphi)$ konstant (Lambertsche Formel). Die anderen Strichellinien geben berechnete Winkelabhängigkeiten an (siehe hierfür § 4).

§ 4. Theoretische Diskussion. Die gemessene Lichtstärke ist stets die Summe der Lichtausstrahlungen des negativen Glimmlichtes, der Aureole

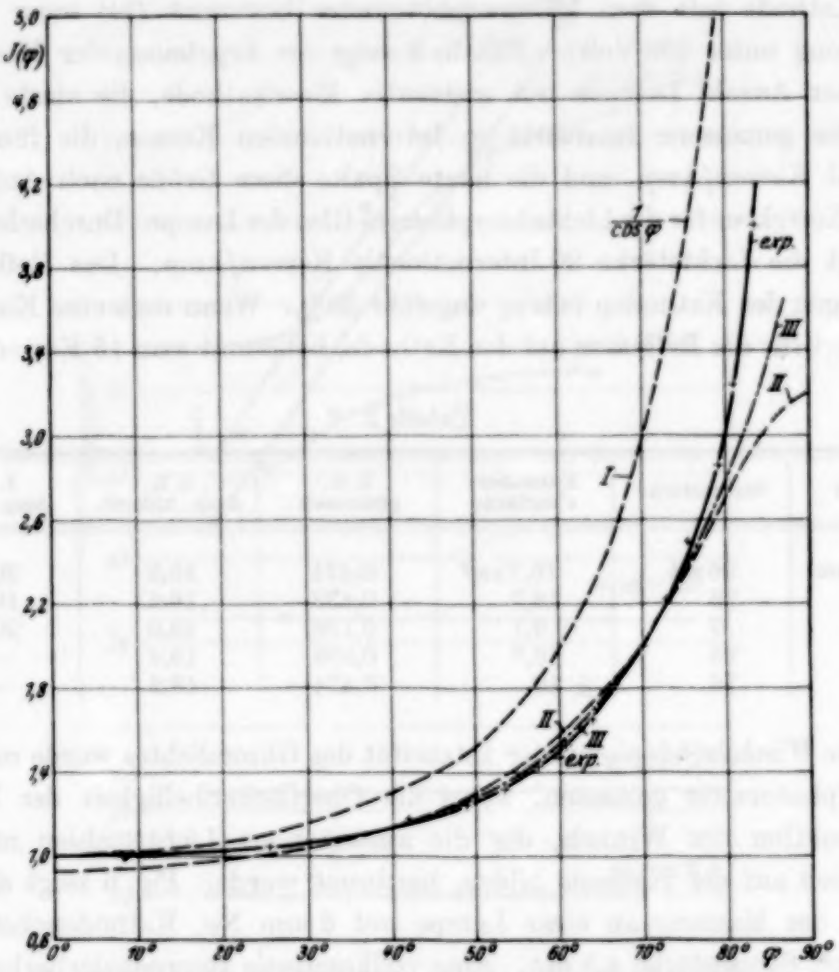


Fig. 6. Die gemessenen Werte sind durch Kreuze angegeben.

und der ersten Kathodenschicht. Da die letzte Erscheinung erst bei hohen Werten des Kathodenfalls auftritt, wollen wir vorläufig davon absehen.

Die Aureole entsteht in reinem Neon nach de Groot* dadurch, daß in dem Raum vor dem Glimmlicht metastabile Ne-Atome anwesend sind; diese absorbieren einen Teil des vom Glimmlicht emittierten Lichtes und emittieren ihrerseits wiederum Licht.

---

* W. de Groot, Physica **6**, 53, 1926: Naturw. **14**, 104, 1926.

Die Meßergebnisse kann man nun am einfachsten wie folgt deuten: Wenn der Kathodenfall kleiner ist als 285 Volt, ist die Lichtemission des Glimmlichtes allein, also ohne Aureole, proportional der Stromstärke, unabhängig vom Kathodenfall und ziemlich unabhängig vom Gasdruck: sie beträgt (senkrecht zur Kathode) ungefähr 15 Internationale Kerzen/Amp. (bei 4,4 mm). Zunächst will ich zeigen, daß durch diese Behauptung die Messungen zusammengefaßt werden.

Da die gemessene Lichtstärke, also die des Glimmlichtes und der Aureole, der Stromstärke proportional und vom Kathodenfall unabhängig ist, ist es sehr wahrscheinlich, daß dasselbe auch für das Glimmlicht allein gilt.

Die Abhängigkeit der Intensität vom Druck ist sehr einfach bei einem Ar-Prozentsatz von mehr als 0,05%, wenn die Intensität des Glimmlichtes unabhängig vom Druck ist. Der Einfluß einer kleinen Menge Argon besteht wahrscheinlich nur in der Vernichtung der metastabilen Ne-Atome durch Zusammenstöße zweiter Art*. Der Einfluß dieser metastabilen Atome auf die Lichtstärke kann bei reinem Neon von zweierlei Art sein. Erstens entsteht durch die metastabilen Ne-Atome um das Glimmlicht eine Aureole; in dieser Aureole wird das durchfallende Licht des Glimmlichtes durch die metastabilen Atome absorbiert und dann reemittiert. Die Aureole wird die Gesamtlichtstärke nicht viel ändern, wohl aber kann die Lichtstärke in der Richtung senkrecht zur Kathode erhöht werden**. Bei einem Zusatz von 0,05% Ar ist nun die Aureole verschwunden, und dann ist auch die Intensität vom Druck unabhängig. Zweitens können, wenigstens bei hohem Druck, metastabile Ne-Atome durch langsame Elektronen angeregt werden; wahrscheinlich beträgt die hierdurch entstehende Lichtmenge nur einen kleinen Prozentsatz der gesamten Lichtausstrahlung (im Gegensatz zur Säule). Hiermit könnte jedoch die — wenn auch nur geringe — Erhöhung der Gesamtstrahlung mit dem Druck erklärt werden (in die

* Durch einen Ar-Zusatz wird die Lichtstärke im allgemeinen abnehmen, da bei einem Zusammenstoß zweiter Art ein metastabiles Ne-Atom ein Ar-Atom ionisiert; hierdurch wird also die Stromstärke bei gleichbleibender Lichtstärke erhöht, und die Intensität/Amp. wird abnehmen.

** Wenn sich vor dem Glimmlicht eine flache Aureole befindet, die einen kleinen Teil der Strahlung absorbiert, in der Richtung senkrecht zur Kathode einen Teil α, und das Glimmlicht emittiert eine Intensität $I(\varphi) \sin\varphi \cos\varphi$ als Funktion des Austrittswinkels mit der Normalen der Kathode, so wird die Strahlung senkrecht zur Kathode betragen:

$$I(o)(1-\alpha) + \alpha \int I(\varphi) \sin\varphi \, d\varphi.$$

Nun ist dies größer als $I(0)$, bei einer $I(\varphi)$ nach Fig. 6.

Kurve II der Fig. 3 bei Drucken höher als 6 mm). Der Unterschied zwischen der Druckabhängigkeit der Gesamtstrahlung und der Strahlung senkrecht zur Kathode ist also wahrscheinlich auf die Aureole zurückzuführen (in den Kurven der Fig. 3 rechts vom Minimum).

Durch die gegebene Deutung werden also die Messungen (unter 285 Volt) zusammengefaßt; bevor wir auf diese Zusammenfassung näher eingehen, wollen wir zunächst das Verhalten des Glimmlichtes bei einem Kathodenfall von mehr als 285 Volt besprechen.

Bei einem höheren Kathodenfall als ungefähr 285 Volt scheinen für die Intensität des Glimmlichtes ganz andere Gesetzmäßigkeiten zu gelten wie die obengenannten. Aus Tabelle 1 sollte man schließen können, daß bei mehr als 285 Volt die Intensität des Glimmlichtes mit zunehmendem Kathodenfall steigt; es ist jedoch nicht leicht, den Einfluß der verschiedenen Faktoren, wie Kathodenfall, Stromstärke und Druck einzeln anzugeben, da diese Faktoren bei einer Meßreihe voneinander abhängen*.

Wenn man bei einem Druck von ungefähr 2 mm und einer Brennspannung von z. B. 200 Volt das Glimmlicht von der Seite betrachtet, so emittiert der Crookessche Dunkelraum, der allmählich in das Glimmlicht übergeht, ziemlich viel Licht. Erhöht man die Stromstärke, und damit den Kathodenfall, so wird diese Grenze zwischen Dunkelraum und Glimmlicht, der sogenannte Glimmsaum, etwas schärfer, um zwischen 280 und 300 Volt ziemlich plötzlich sehr scharf zu werden. Bei ungefähr 310 Volt nimmt man zum erstenmal die erste Kathodenschicht auf der Kathode wahr. Es scheint also, daß bei ungefähr 285 Volt im Glimmlicht wesentliche Änderungen auftreten.

Kehren wir zu den einfacheren Gesetzmäßigkeiten zurück, die bei einem Kathodenfall unter 285 Volt gelten. Das nachstehende Bild vom Entstehen des negativen Glimmlichtes kann die Ergebnisse unter 285 Volt ziemlich gut erklären.

Im Crookesschen Dunkelraum werden die aus der Kathode austretenden Elektronen beschleunigt. Nun werden Elektronen, deren Geschwindigkeit größer als z. B. 50 Volt ist, hauptsächlich Ne-Atome ionisieren und nur ausnahmsweise ein Ne-Atom in einem 2 p-Niveau anregen, weil die Ionisierungswahrscheinlichkeit bei zunehmender Geschwindigkeit

* Die Teile der Kurven der Fig. 3 und 4 links vom Extremum gehören zu Brennspannungen höher als 285 Volt.

der Elektronen in diesem Gebiet steigt, während die Anregungswahrscheinlichkeit der meisten $2\,p$-Niveaus zwischen 30 und 45 Volt ein Maximum hat*. Die Lichtemission wird zum weitaus größten Teil durch Anregung von Elektronen hervorgerufen, deren Geschwindigkeit geringer als 50 Volt ist; wir nehmen an, daß diese Geschwindigkeit 25 Volt ist. Auch muß man bedenken, daß die Anzahl der 25 Volt-Elektronen viel größer ist, als z. B. die der Elektronen mit 60 Volt. Diese 25 Volt-Elektronen entstehen größtenteils durch Ionisierung im Crookesschen Dunkelraum oder im Glimmlicht. Die Erklärung der Tatsache, daß die Lichtstärke von der Brennspannung unabhängig ist, liegt nun auf der Hand. Wenn wir nämlich zwei Lampen mit demselben Gasdruck und derselben Stromstärke, jedoch mit verschiedenem Kathodenfall miteinander vergleichen, so wird der die Kathode verlassende Elektronenstrom bei der Lampe mit niedrigem Kathodenfall am größten sein, da in diesem Falle die primären Elektronen verhältnismäßig wenig sekundäre Elektronen ergeben. Der Strom der 25 Volt-Elektronen, und damit auch die Lichtintensität, wird in beiden Fällen fast gleich groß sein. Auch die Unabhängigkeit der Lichtstärke vom Gasdruck bei Ne + 0,05% Ar ist nun verständlich. Die geringe Erhöhung der Intensität mit dem Gasdruck bei reinem Ne möchte ich auf eine sekundäre Erscheinung zurückführen, z. B. auf Anregung aus den metastabilen Atomen. Die Tatsache, daß bei Ne + 0,05% Ar die Lichtstärke vom Druck unabhängig ist, deutet darauf hin, daß Zusammenstöße zweiter Art zwischen zwei Ne-Atomen, wodurch z. B. ein Ne-Atom aus dem $2\,p_1$-Zustand in einen niedrigeren $2\,p$-Zustand übergeführt wird, nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Die Beobachtung, daß die Lichtstärke proportional der Stromstärke ist, spricht an und für sich für die Anregungstheorie des Glimmlichtes und gegen ein Rekombinationsleuchten.

Es ist klar, daß das entworfene Bild in hohem Maße schematisiert ist und daß auch einige schnelle Elektronen Atome in einem $2\,p$-Niveau anregen werden. Durch die oben besprochenen Messungen, besonders durch die mit verschiedenem Kathodenfall, ist man aber nach meiner Ansicht zu diesem Bilde gezwungen.

Es gibt auch noch eine Anzahl anderer Beobachtungen, die in diese Richtung zeigen. Das Intensitätsverhältnis der Linien im Glimmlicht ist ungefähr dasselbe wie in der Anregungsröhre bei Anregung durch

* W. Hanle, ZS. f. Phys. **65**, 512, 1930.

25 Volt-Elektronen*. Auch einige andere spektroskopische Beobachtungen sprechen für die Anregungstheorie**, während die Beobachtungen von Seeliger und Handt***, daß das Glimmlicht unpolarisiert ist, darauf hindeuten, daß der gerichtete Strom schneller Elektronen fast gar nicht durch Anregung an der visuellen Lichtemission des Glimmlichtes teilnimmt.

Wenn alle Elektronen von ungefähr 25 Volt, also z. B. zwischen 18,5 und 37 Volt, ein Ne-Atom im 2 p-Zustand anregen, kann man den absoluten Wert der Intensität auf eine Weise berechnen, die der von Dorgelo**** bei der Säule angewandten vollkommen analog ist. Der berechnete Wert wird ein Höchstwert sein, und der Vergleich zwischen berechneter und beobachteter Intensität gibt uns einen Begriff von dem Verhältnis der Anzahl Anregungen zu der Anzahl Ionisierungen durch die Elektronen zwischen 18,5 und 37 Volt.

Nehmen wir zunächst an, daß das Glimmlicht nur eine Wellenlänge λ emittiert und daß jedes Elektron zwischen 18,5 und 37 Volt ein Lichtquant mit der Wellenlänge λ ergibt. Den Emfpindlichkeitsfaktor des Auges für Licht einer Wellenlänge λ bezeichnen wir mit g, hierunter versteht man das Verhältnis der Energie einer Spektrallinie mit einer Wellenlänge von 0,558 μ zur Energie einer Spektrallinie mit der Wellenlänge λ, wenn diese beiden Linien denselben Lichteindruck auf das Auge machen, was z. B. mit dem Flimmerphotometer festgestellt werden kann. Man wählt als normal $\lambda = 0{,}558\,\mu$, da das Auge für Licht dieser Wellenlänge am empfindlichsten ist.

Wenn nun jedes Elektron ein Lichtquant mit $\lambda = 0{,}558\,\mu$ ergeben würde, so wird 1 Amp. 109 Internationale Kerzen ergeben†. Wenn nur Licht mit der Wellenlänge λ emittiert würde, so ergäbe 1 Amp. $g \cdot 0{,}558/\lambda$ 109 Kerzen.

---

* Es bestehen große Abweichungen zwischen den Intensitätsmessungen von H. B. Dorgelo u. W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 897, 1926; C. Heinrich, Ann. d. Phys. **80**, 349, 1926; W. Ende, ZS. f. Phys. **56**, 503, 1929; **67**, 292, 1931. Wenn man jedoch das Intensitätsverhältnis von zwei geeigneten Linien, wie 6096 zu 6074 betrachtet, so sieht man, daß das Intensitätsverhältnis im Glimmlicht am besten mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 25 Volt-Elektronen übereinstimmt (W. Hanle, ZS. f. Phys. **65**, 512, 1930).

** M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **57**, 292, 1929; **62**, 764, 1930.

*** R. Seeliger u. T. Handt, Ann. d. Phys. **3**, 575, 1929.

**** H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.

† Hierbei ist für das lichtmechanische Äquivalent 620 Lumen/Watt angenommen.

Wenn das Glimmlicht eine Anzahl Spektrallinien mit den Wellenlängen λ_n emittiert, die relativen Intensitäten der Linien i_n sind, und g_n die Empfindlichkeit des Auges für λ_n ist, so wird die Anzahl Kerzen/Amp.

$$\frac{\sum i_n g_n}{\sum i_n \lambda_n} 0{,}558 \cdot 109$$

sein. Es ist klar, daß diese Berechnung unabhängig ist von dem genauen Wert der anregenden Elektronen, den wir in vorstehendem mit ungefähr 25 Volt angenommen haben, jedoch ist es wesentlich, daß jedes Elektron zwischen 18,5 und 37 Volt ein Ne-Atom anregt. Tabelle 3 gibt die Bestimmung

Tabelle 3.

λ	i_n*	$i_n g_n$	$i_n \lambda_n$
6717	36,3	1,0	24,4
6678	73,4	2,8	49,0
6599	32,1	2,0	21,2
6507	49,0	5,0	31,9
6402	100,0	17,5	64,0
6383	39,0	7,5	24,9
6334	40,1	9,5	25,4
6305	15,0	4,0	9,5
6266	31,5	9,4	19,8
6217	11,1	4,0	6,9
6164	19,5	8,4	12,0
6143	65,3	29,6	40,1
6096	49,2	24,8	30,0
6074	34,2	18,5	20,8
5945	41,0	29,0	24,4
5852	249,5	203	146,0
		376,0	550,3

der Summen; nach dieser Berechnung müßte eine Ne-Glimmlampe 41,5 Kerzen/Amp. geben. Der Versuch ergibt 15 Kerzen/Amp., also ungefähr den dritten Teil. Dies kann durch Absorption des Lichtes im Glimmlicht verursacht werden, jedoch ist es wahrscheinlich ein wichtiger Faktor, daß nicht jedes Elektron zwischen 18,5 und 37 Volt anregt, sondern auch einige Elektronen ionisieren. Zudem wurde die Anregung der 1 *s*- und der Niveaus höher als 2 *p* bei der Berechnung vollkommen vernachlässigt. Eine bessere Berechnung wird erst dann möglich sein, wenn die Anregungsfunktion der 2 *p*-Niveaus in absoluten Werten bekannt ist und man dann die Lichtstärke direkt aus den Atomprozessen berechnen kann.

Zur Erklärung der *Winkelabhängigkeit* des Glimmlichtes setzen wir voraus, daß eine Schicht dx in einem Abstand x von der Kathode in allen

* Die Intensitäten sind nach H. B. Dorgelo u. W. de Groot, ZS. f. Phys. **36**, 897, 1926.

Richtungen gleichviel Licht $I(x)$ emittiert, und daß der Absorptionskoeffizient $k(x)$ ist; die Oberflächenintensität in der Richtung φ ist dann:

$$I(\varphi) = \frac{1}{\cos\varphi}\int_0^d I(x)\,dx\,e^{-\frac{1}{\cos\varphi}\int_x^d k(y)\,dy}$$

worin d die Grenze des Glimmlichtes ist. Wir sehen hier also von der Aureole ab. Um nun eine brauchbare Formel zu erhalten, müssen wir eine Spezialisierung vornehmen. Setzen wir $I(x) = Ak(x)$, so wird

$$I(\varphi) = A\left(1 - e^{\frac{-b}{\cos\varphi}}\right) \qquad (1)$$

worin

$$b = \int_0^d k(x)\,dx.$$

Dies ist die sogenannte Strahlungsformel von Lommel*. Diese Formel gilt nur für monochromatische Strahlung. Für eine Spektrallinie müssen wir nun noch über die Breite der Linie integrieren, wie es Burger und van Cittert** getan haben. Nun ist A von der Wellenlänge unabhängig und $b = ce^{-\alpha(\lambda-\lambda_0)^2}$; λ_0 ist die Wellenlänge des Zentrums der Spektrallinie, also wird:

$$I(\varphi) = \frac{A}{\sqrt{\alpha}}\cdot\int_{-\infty}^{+\infty}\left(1 - e^{-\frac{c}{\cos\varphi}e^{-x^2}}\right)dx. \qquad (2)$$

Burger und van Cittert geben eine graphische Darstellung von $I(\varphi)\frac{\cos\varphi\sqrt{\alpha}}{cA\sqrt{\pi}}$ als Funktion von $\frac{c}{\cos\varphi}$.

In Fig. 6 ist durch die gestrichelte Linie I: $\frac{1}{\cos\varphi}$. durch II Formel (1) mit $A = 3{,}10$ und $b = 0{,}355$, durch III Formel (2) mit $c = 0{,}56$ dargestellt.

Vollkommene Übereinstimmung darf man nicht erwarten, u. a. nicht, weil statt einer Spektrallinie die gesamte Lichtstärke wahrgenommen und weil der Einfluß der Aureole nicht gut untersucht wurde.

---

* E. Lommel, Wied. Ann. **10**, 449, 1880; O. Lummer u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **33**, 857, 1910.

** H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ZS. f. Phys. **51**, 638, 1928. Die Kurve III, Fig. 6 ist berechnet aus der Fig. 3 bei Burger und van Cittert, hierdurch ist die Kurve III bei kleinen Werten von φ sehr unsicher.

§ 5. Die Lichtintensität bei einer Ne—He-Mischung wurde nicht eingehend untersucht; das Ergebnis ist jedoch merkwürdig genug, um es

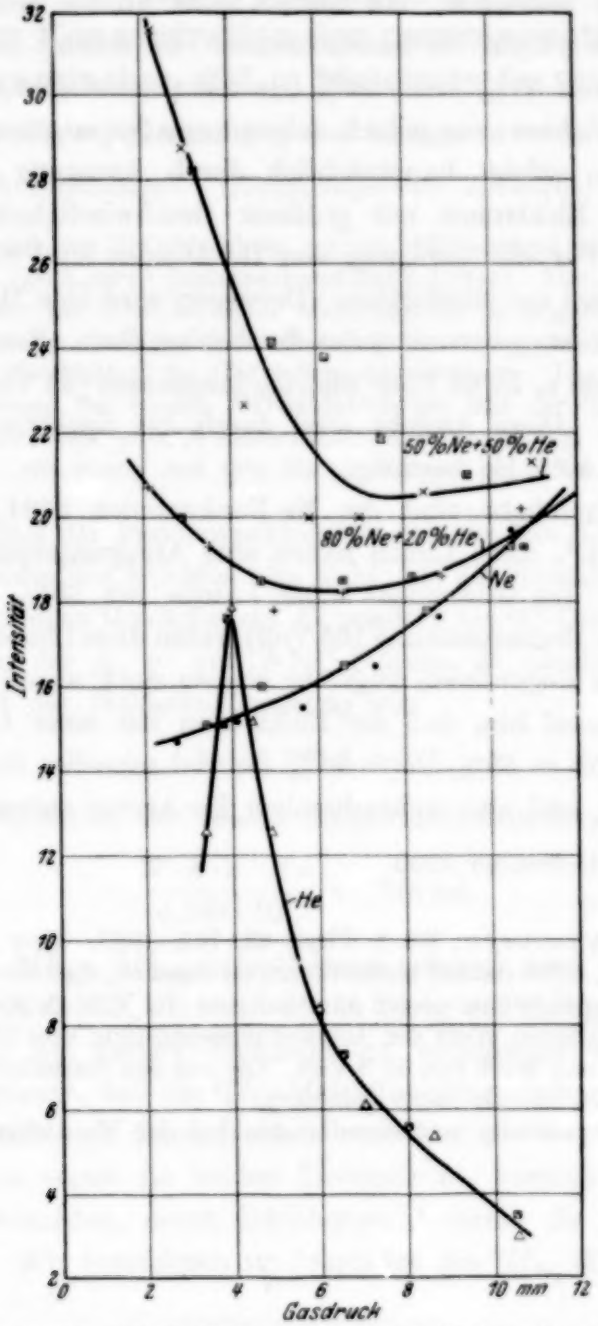


Fig. 7. Die meisten Messungen sind bei abnehmendem Druck gemacht, die Meßpunkte bei steigendem Druck sind von einem Quadrat umgeben.

hier kurz mitzuteilen. Fig. 7 gibt die Lichtintensität senkrecht zur Kathode als Funktion des Druckes bei Ne, 80% Ne + 20% He, 50% Ne + 50% He, und He (Kathodenoberfläche 16,7 cm^2, Stromstärke 10 mA) wieder. Die

Brennspannung war für Ne, Ne + 20% He, und Ne + 50% He bei gleichem Druck ungefähr dieselbe, bei He jedoch viel höher. Bei der Kurve für He muß man wohl bedenken, daß hierbei ganz andere Gesetzmäßigkeiten gelten als die in § 3 für Ne beschriebenen. Es scheint merkwürdig, daß eine Mischung von 50% Ne + 50% He mehr Licht gibt als Ne oder He allein. Dies möchten wir jedoch folgendermaßen erklären. Die Lichtemission bei Ne erfolgt hauptsächlich durch Anregung durch 25 Volt-Elektronen, da Elektronen mit größerer Geschwindigkeit hauptsächlich Ne ionisieren. Für die Anregung von He-Atomen sind vielleicht 40- bis 80 Volt-Elektronen am günstigsten. Deswegen wird eine Mischung von Ne und He mehr Licht geben als jedes der beiden Gase allein, da in diesem Falle die schnellen z. B. 60 Volt- und die langsamen (25 Volt-) Elektronen-Atome anregen. Diese Ansicht wird durch das Spektrum einer Lampe mit 50% Ne + 50% He bestätigt.

Im Neonglimmlicht sind die Ne-Funkenlinien 3694,2; 3713,1 und 3727,1 sehr stark*, diese Linien haben eine Anregungsspannung von ungefähr 52 Volt. Im Glimmlicht einer Lampe mit 50% Ne + 50% He (mit Cs-Kathode, Brennspannung 105 Volt) traten diese Linien viel schwächer auf, während die Bogenlinien ungefähr ebenso stark waren**. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß die Elektronen mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 70 Volt in 50% Ne + 50% He viel schneller ihre Energie verlieren als in Ne, und also wahrscheinlich He-Atome anregen.

Eindhoven, Dezember 1930.

---

* M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **62**, 764, 1930. Herr T. L. de Bruin war so freundlich, mich darauf aufmerksam zu machen, daß die in dieser Arbeit mitgeteilten Anregungsspannungen sämtlich um 7,4 Volt zu niedrig angegeben sind, da ich den älteren Wert der Ionisierungsspannung von 33,5 Volt benutzt habe, statt den neuen Wert von 40,9 Volt. Die aus den Experimenten gezogenen Schlüsse werden hierdurch nicht geändert.

** Die Brennspannung war dieselbe wie bei der Ne-Aufnahme.

Die Verschiebung der relativen Konzentration der paramagnetischen ($^2\Pi_{3/2}$-) und diamagnetischen ($^2\Pi_{1/2}$-) Moleküle in Stickoxydgas *.

Von **E. Brody** **, **T. Millner** ** und **R. Schmid** *** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1931.)

Der Grundzustand der NO-Moleküle ist ein $^2\Pi$-Zustand mit einer Dublettaufspaltung von 120,5 cm^{-1} (entsprechend 343 cal/Mol). Daraus folgt, daß bei Zimmertemperatur im NO-Gas beide Molekülarten in ungefähr gleicher Konzentration vorhanden sind, bei tiefen Temperaturen dagegen die energieärmere, diamagnetische Molekülart im Gleichgewicht vorwiegt. Die relative Konzentrationsverschiebung der beiden NO-Molekülarten mit der Temperatur wurde durch Aufnahmen der γ (0, 0) Absorptionsbanden verfolgt und in Übereinstimmung mit den Berechnungen gefunden.

I. Auf Grund der Bandenspektrenforschungen hat sich herausgestellt, daß der Grundterm des NO-Moleküls nicht, wie der Grundterm der meisten anderen zweiatomigen Moleküle, ein Σ-, sondern ein $^2\Pi$-Dubletterm ist ****. Der Grundterm der β-, γ- und δ-NO-Banden ist nämlich ein regulärer Dubletterm mit der Dublettaufspaltung von

$$\Delta\nu = 120{,}5\ cm^{-1}. \tag{1}$$

Der Energieunterschied der beiden Elektronenzustände pro Mol beträgt:

$$\frac{N \cdot h \cdot c \cdot \Delta\nu}{4{,}189 \cdot 10^7} = 343\ cal. \tag{2}$$

Zu den beiden $^2\Pi_{1/2}$-, $^2\Pi_{3/2}$-Grundtermen gehören zwei verschiedene Zustände des NO-Moleküls, die nicht nur in bezug auf Energieinhalt, sondern auch in bezug auf andere Eigenschaften verschieden sind. Z. B. hat van Vleck† gezeigt, daß die $^2\Pi_{3/2}$-Moleküle sich paramagnetisch, dagegen die $^2\Pi_{1/2}$-Moleküle sich diamagnetisch verhalten.

Wir können sogar die beiden Zustände als verschiedene chemische Substanzen betrachten, deren Gleichgewicht durch die Thermodynamik geregelt wird. Wir bezeichnen im folgenden die $^2\Pi_{3/2}$-Moleküle als para-

---

* Vorgelegt in der Sitzung am 12. Januar 1931, der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften.

** Aus dem „Tungsram" Forschungslaboratorium der Vereinigten Glühlampen und Elektrizitätswerke A. G. Ujpest bei Budapest.

*** Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.

**** Siehe z. B. R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 186, 1928.

† J. H. van Vleck, **ebenda 31**, 587, 1928.

magnetische: pNO-Moleküle, die $^2\Pi_{1/2}$-Moleküle dagegen als diamagnetische: dNO-Moleküle. Die Umwandlung der beiden Stickoxyde läßt sich durch die folgende Gleichung

$$d\,\mathrm{NO} \rightleftarrows p\,\mathrm{NO} - 343\,\mathrm{cal} \tag{3}$$

beschreiben. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (3)

$$K = \frac{[p\,\mathrm{NO}]}{[d\,\mathrm{NO}]} \tag{4}$$

ist wegen der Energiedifferenz (2) temperaturabhängig und kann annähernd durch die folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\ln K = \ln \frac{[p\,\mathrm{NO}]}{[d\,\mathrm{NO}]} = -\frac{Q}{RT} + C, \tag{5}$$

wo $Q = 343$ cal ist, und die kleine Größe C die durch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmen verursachten Änderungen der freien Energie und die chemischen Konstanten enthält. Da einerseits die Rotations- und Vibrationskonstanten für die $^2\Pi_{3/2}$ bzw. für die $^2\Pi_{1/2}$-Zustände kaum verschieden sind, ist das von der Verschiedenheit der spezifischen Wärmen der $^2\Pi_{3/2}$- bzw. $^2\Pi_{1/2}$-Zustände herrührende Glied in C sehr klein, andererseits, da die, durch die statistischen Gewichte und Trägheitsmomente bestimmten chemischen Konstanten für beide Zustände nahezu gleich sind, kann man in erster Näherung für die Größe C Null setzen.

Folglich wird bei sehr hohen Temperaturen K nahezu gleich 1, die Anzahl der paramagnetischen und diamagnetischen Moleküle wird also annähernd gleich, bei sehr tiefen Temperaturen dagegen überwiegt das energieärmere diamagnetische Molekül.

Aus der Beziehung (5) ergibt sich das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft zu:

$$\frac{K\,(290^0\,\mathrm{abs.})}{K\,(80^0\,\mathrm{abs.})} = \frac{\dfrac{[p\,\mathrm{NO}]}{[d\,\mathrm{NO}]_{T=290}}}{\dfrac{[p\,\mathrm{NO}]}{[d\,\mathrm{NO}]_{T=80}}} = 5 \tag{6}$$

Es ließ sich also mit Recht erwarten, daß die durch Temperaturänderung hervorgerufene relative Verschiebung der $\dfrac{[p\,\mathrm{NO}]}{[d\,\mathrm{NO}]}$-Konzentration auch durch magnetische Messungen beobachtbar sein wird. Aharoni und Scherrer* und Bitter** fanden tatsächlich, daß mit sinkender

* J. Aharoni u. P. Scherrer, ZS. f. Phys. **58**, 749, 1929.
** F. Bitter, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 638, 1929.

Temperatur die magnetische Suszeptibilität des Stickoxydgases entsprechend der Abnahme der Anzahl der paramagnetischen Moleküle merklich abnimmt.

II. Die durch Temperaturänderungen hervorgerufene Verschiebung der relativen Konzentration der beiden Molekülarten läßt sich viel ausgeprägter an den Absorptionsspektren des NO-Gases zeigen. Die das Absorptionsspektrum des Stickoxyds bildenden β-, γ- und δ-Bandensysteme sind entsprechend dem $^2\Pi$-Dublettcharakter des Grundterms verdoppelt und von den jeweils zusammengehörigen zwei Bandenköpfen liegen die $^2\Pi_{3/2}$-Köpfe gegen das längerwellige, die $^2\Pi_{1/2}$-Köpfe gegen das kürzerwellige Ende des Spektrums. Wir führten unsere Versuche in der Erwartung — die nun als berechtigt erscheint — aus, daß die bei niedrigen Temperaturen gewonnenen Absorptionsspektren eine Abnahme der Intensität der $^2\Pi_{3/2}$-Banden im Verhältnis zu derjenigen der $^2\Pi_{1/2}$-Banden zeigen werden*. In der Emission sind die Verhältnisse viel komplizierter und ähnliche Effekte sind deshalb nicht so einfach zu erreichen.

Versuchsanordnung. Als Absorptionsrohr benutzten wir den in Fig. 1 abgebildeten, aus geschmolzenem Bergkristall hergestellten Apparat, der mit einer Dewarhülle versehen ist und die Kühlung mit flüssiger Luft ermöglicht, ohne dabei an den zu durchleuchtenden Ein- und Austrittsfenstern eine Schneebildung zu veranlassen. Das Stickoxyd wurde aus verdünnter Salpetersäure mit Kupferspänen entwickelt, über CaO, $CaCl_2$, P_2O_5 und schließlich durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle geleitet. Der Druck des NO-Gases in dem Absorptionsrohr betrug 80 mm Hg, die Dicke der Absorptionsschicht 52 mm. Außer den Absorptionsversuchen bei 290° abs. (Zimmertemperatur) und bei 80° abs. (flüssige Luft) führten wir auch solche bei 200° abs. (feste Kohlensäure in 98% Alkohol) aus.

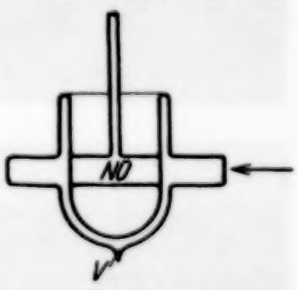


Fig. 1.

Das kontinuierliche Licht einer Bay-Steinerschen** Wasserstofflampe (sogenanntes großes Modell, mit Fenster aus Bergkristall*** und mit einem in das Chamotterohr eingebauten Silbereinsatzrohr) durchsetzte das Absorptionsgefäß in der Pfeilrichtung.

---

* Analoge Erscheinungen fand Grotrian (ZS. f. Phys. **12**, 218, 1922) bei den Absorptionsspektren des Indiums und Thalliums, deren Grundzustand ebenfalls ein $^2P_{3/2, 1/2}$-Zustand ist.

** Z. Bay u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **59**, 48, 1929.

*** S. M. Naudé, Phys. Rev. **36**, 333, 1930.

Die Absorptionsspektra wurden mit einem Hilgerschen E 1-Quarzspektrographen auf Schumannplatten photographiert, die auch mit Intensitätsmarken (Hansenscher* Stufenblendekondensor, mit Kupferbogen als Lichtquelle) versehen wurden. Wir wählten die Zahl der absorbierenden Moleküle (Druck und Schichtdicke), die Lichtstärke des kontinuierlichen Spektrums und Expositionsdauer so, daß sowohl die Schwärzungen des kontinuierlichen Hintergrundes, als auch die der Banden-

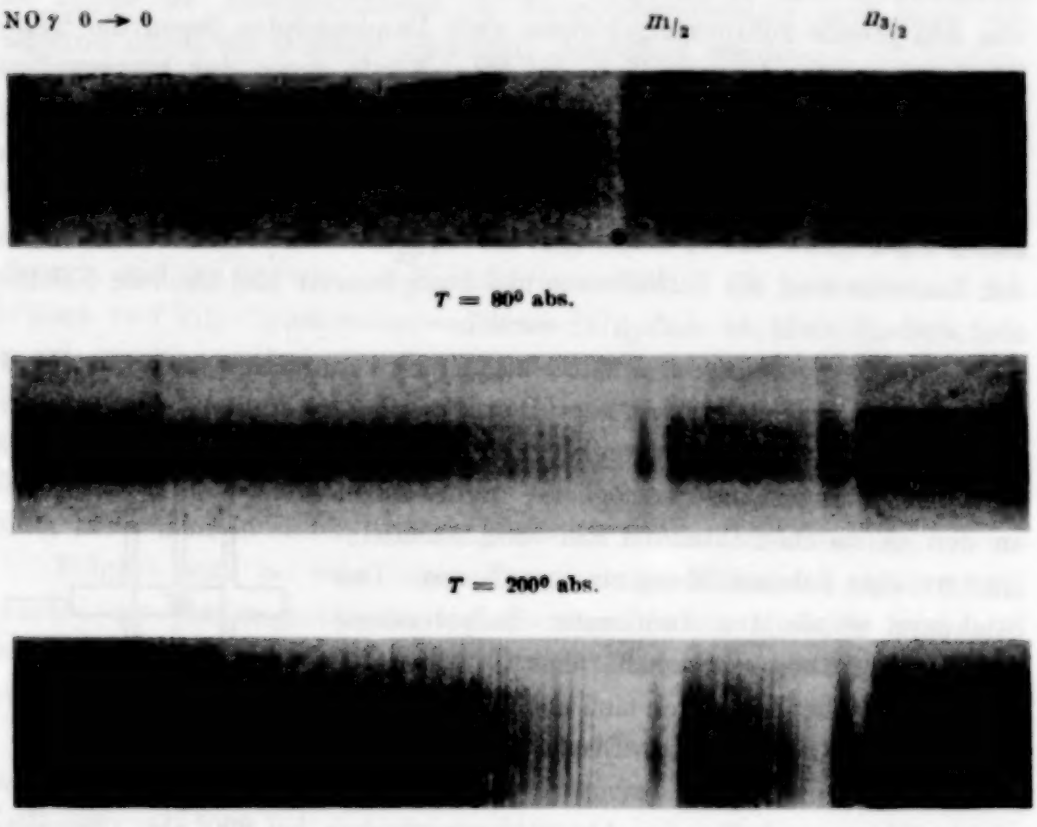


Fig. 2.

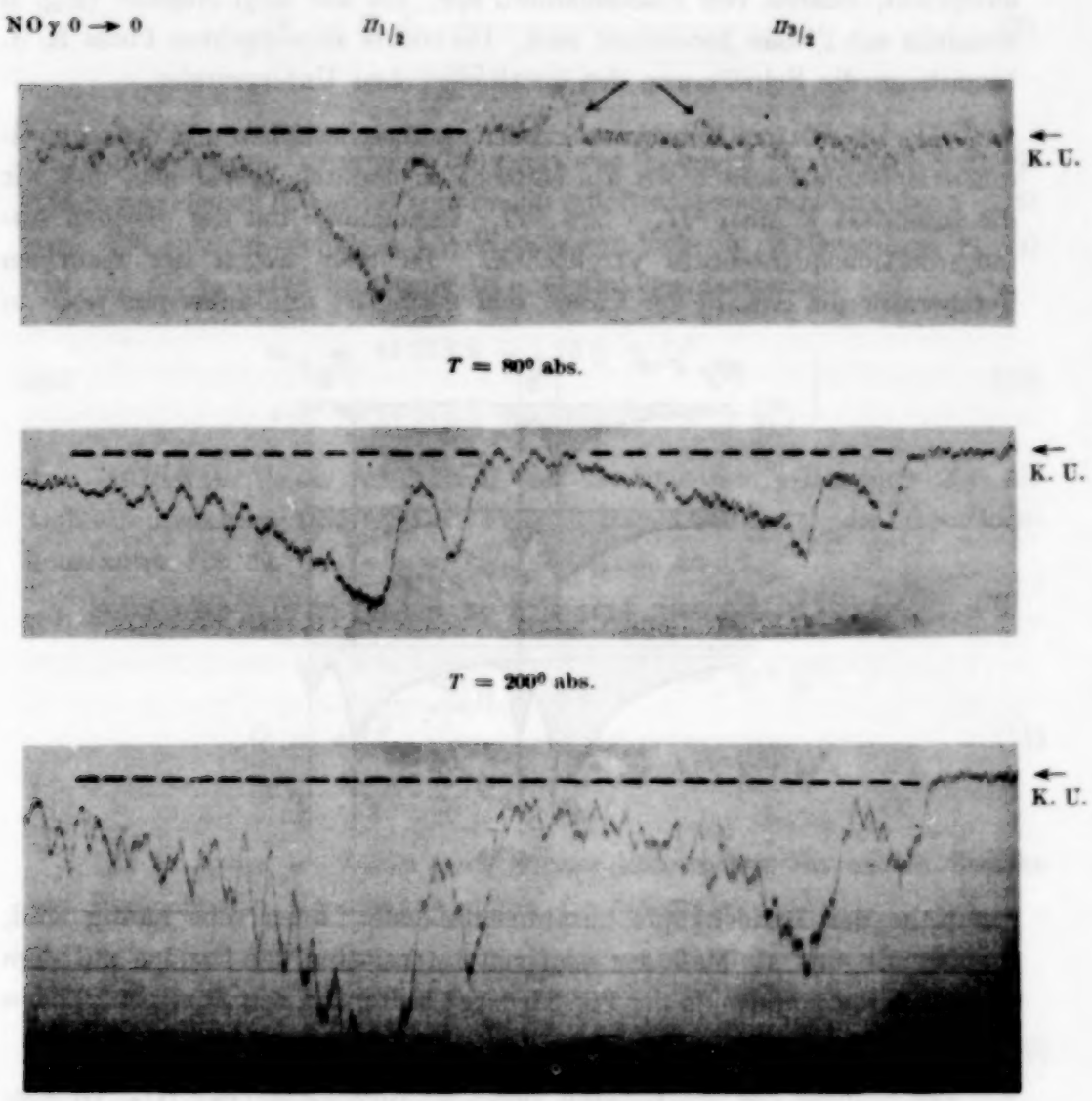
köpfe (Stellen der größten Absorption) noch auf dem geradlinigen Teil der Schwärzungsintensitätskurven gelegen waren.

Fig. 2 stellt Vergrößerungen der bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Absorptionsspektren dar, in der Umgebung der nach Violett abschattierten Bande γ (0, 0), ($P_{3/2}$-Kopf bei etwa 2268 Å).

Wie Fig. 2 zeigt, verschwindet bei der Temperatur der flüssigen Luft die von paramagnetischen Molekülen herrührende Absorptionsbande $^2\Pi_{3/2}$

* G. Hansen, ZS. f. Phys. **29**, 356, 1924.

beinahe vollkommen. Natürlich nimmt außerdem auch die Anzahl der Rotationsniveaus dem Boltzmannfaktor entsprechend ab. Ganz ähnliche Aufnahmen haben wir auch für die bei $\lambda = 2154$ Å liegende $\gamma\,(1, 0)$-, in



$T = 80°$ abs.

$T = 200°$ abs.

$T = 290°$ abs.

Fig. 3a.

der Absorption natürlich zu dem $0 \rightarrow 1$ Schwingungsübergang gehörende Bande erhalten.

Fig. 3a zeigt die Photometerkurven der Aufnahmen von Fig. 1 (erhalten mittels des Zeissschen registrierenden Mikrophotometers). Auf Fig. 3b sind die Kurven ausgeplattet und die von $p\,NO\,^2\Pi_{3/2}$- und $d\,NO\,^2\Pi_{1/2}$-Moleküle stammenden Absorptionen verschieden schraffiert.

Die mit Pfeilen bezeichneten zwei Buckel in der Photometerkurve für 80° abs. der Fig. 3a, die zwei Stellen entsprechen, wo die Platte stärker geschwärzt war, als es dem kontinuierlichen nichtabsorbierten Untergrund entspricht, rühren von Plattenfehlern her, die auf dem Negativ (Fig. 2) ebenfalls mit Pfeilen bezeichnet sind. Die rechts angebrachten Pfeile K.U. bezeichnen die Schwärzung des kontinuierlichen Untergrundes.

III. Die relative Konzentration der paramagnetischen und diamagnetischen Moleküle könnten wir am einfachsten dadurch bestimmen, daß wir die Intensität je einer $^2\Pi_{3/2}$- bzw. $^2\Pi_{1/2}$-Bandenlinie mit der gleichen Anfangsrotationsquantenzahl vergleichen. Da aber wegen der niedrigen Temperatur die Anzahl der Linien sehr gering ist und außerdem noch in

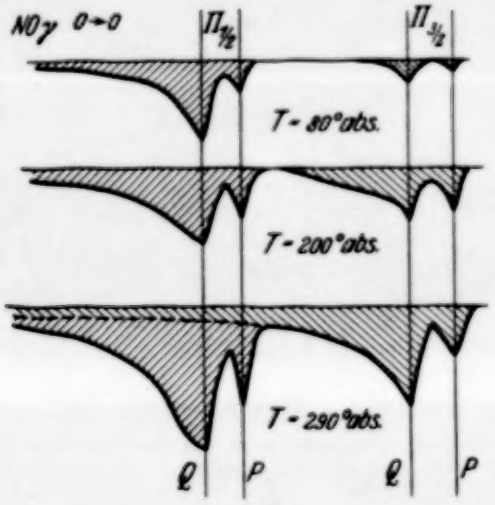


Fig. 3b.

der Nähe der Bandenköpfe zusammenfallende Linien sehr häufig sind, mußten wir uns als Maß der relativen Intensitäten der Banden mit dem Verhältnis der von den, in der Fig. 3b dargestellten, zu den einzelnen Banden gehörigen Photometerkurven begrenzten Flächen, begnügen.

Die Summe der Intensitäten der vom Rotationsniveau $^2\Pi_{3/2}(j)$ ausgehenden sechs γ-Bandenlinien ist — wegen der Duplizität des $^2\Sigma$-Endniveaus je zweier P-, Q-, R-Zweige — proportional zu

$$2(2j+1)\,e^{-\frac{c\cdot h\cdot \nu_{3/2}(j)}{kT}} \qquad (7)$$

und entsprechend für ein $^2\Pi_{1/2}(j)$-Rotationsniveau, proportional zu

$$2(2j+1)\,e^{-\frac{c\cdot h\cdot \nu_{1/2}(j)}{kT}} \qquad (8)$$

Summiert man über alle Linien, so bekommt man als Maß des Intensitätsverhältnisses

$$\frac{J_{1/2}}{J_{3/2}} = Q = \frac{\sum_j 2(2j+1)\, e^{-\frac{c \cdot h \cdot \nu_{1/2}(j)}{kT}}}{\sum_j 2(2j+1)\, e^{-\frac{ch\nu_{3/2}(j)}{kT}}}. \tag{9}$$

Bei den benutzten niedrigen Temperaturen kommen in unserer $\gamma\,(0,0)$-Bande merklicher Intensität nur Linien mit Rotationsquantenzahlen $j < 30$ vor. Bei solchen niedrigen j-Werten lassen sich die Wellenzahlen $\nu_{3/2}(j)$ bzw. $\nu_{1/2}(j)$ in guter Näherung folgendermaßen darstellen:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{3/2} &= 44\,078{,}2 + 1{,}73\,(j+\tfrac{1}{2})^2 \\ \text{und} \qquad \nu_{1/2} &= 44\,078{,}2 + \Delta\nu + 1{,}69\,(j+\tfrac{1}{2})^2, \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

wo $44078{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ die Wellenzahl der Nullinie der γ-Banden, $\Delta\nu$ die Dublettaufspaltung (1) und $1{,}73\,\mathrm{cm}^{-1}$ bzw. $1{,}69\,\mathrm{cm}^{-1}$ die Rotationskonstanten für die $^2\Pi_{3/2}$- bzw. $^2\Pi_{1/2}$-Zustände sind*.

Setzt man (10) in (9) ein, so bekommt man:

$$Q = e^{\frac{ch\Delta\nu}{kT}} \cdot \frac{\sum_j (j+\frac{1}{2})\, e^{-\frac{ch}{kT}\cdot 1{,}69\cdot(j+\frac{1}{2})^2}}{\sum_j (j+\frac{1}{2})\, e^{-\frac{ch}{kT}\cdot 1{,}73\cdot(j+\frac{1}{2})^2}}. \tag{11}$$

Die Summen im Zähler und Nenner können wir für unsere Zwecke mit hinreichender Genauigkeit durch die Integrale

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^\infty (j+\tfrac{1}{2})\, e^{-\frac{ch}{kT}\cdot 1{,}69\cdot(j+\frac{1}{2})^2}\, d(j+\tfrac{1}{2}) \\ \text{und} \qquad &\int_0^\infty (j+\tfrac{1}{2})\, e^{-\frac{ch}{kT}\cdot 1{,}73\cdot(j+\frac{1}{2})^2}\, d(j+\tfrac{1}{2}) \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

ersetzen.

Der Wert des Verhältnisses dieser Integrale (12) beträgt: $\dfrac{1{,}73}{1{,}69} = 1{,}02.$

Man bekommt also für (11)

$$Q = 1{,}02 \cdot e^{\frac{ch\Delta\nu}{kT}} = 1{,}02 \cdot e^{\frac{1{,}73}{T}}. \tag{13}$$

* R. Schmid, ZS. f. Phys. **64**, 84, 1930, Tabelle 34.

Für $T = 80^0$ abs., $T = 200^0$ abs., $T = 290^0$ abs., nimmt Q die Werte an:

	80	200	290° abs.
Q ber. . . .	8,86	2,42	1,86

(14)

Die Verhältnisse der Flächeninhalte der Fig. 3 sind die folgenden:

	80	200	290° abs.
Q gef. . . .	10	2,1	1,7

Die Übereinstimmung der errechneten und experimentell gefundenen Q-Werte ist so gut, wie man es erwarten darf.

Die Expositionsdauer betrug bei unseren Versuchen ungefähr 10 Stunden. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Absorptionswerte zeigt, daß sich unter unseren Versuchsbedingungen das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den beiden Stickoxydarten innerhalb im Vergleich zur Expositionsdauer kurzer Zeiten einstellt. Diese verhältnismäßig rasche Einstellung des Gleichgewichts ist deshalb bemerkenswert, weil ein $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$-Übergang verbunden mit einer, dem Dublettabstand entsprechenden ultraroten Emission in erster Ordnung verboten ist, und so das Gleichgewicht nur durch langsamer verlaufende Übergangsmechanismen, wie z. B. durch Strahlungen höherer Ordnung, durch Stöße der Moleküle untereinander oder mit der Wand, hergestellt werden kann.

Nach Abschluß unserer Arbeit erschien eine Abhandlung von Rasetti*, nach welcher dieser $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Pi_{1/2}$-Übergang auch im Ramanspektrum des Stickoxydgases erscheint.

Die Untersuchung wurde im Institut für Experimentalphysik der Königl. Ungarischen Technischen Hochschule zu Budapest (Leiter Professor Dr. B. Pogány) mit Unterstützung des ungarischen Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft ausgeführt. Die Bay-Steinerschen Wasserstofflampen und Diffusionspumpen wurden von dem Forschungslaboratorium „Tungsram" der *Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitätswerke A. G.*, in Ujpest bei Budapest, die Transformatorbatterie von der Firma *Ganz*, Elektrizitäts-, Maschinen-, Waggon- und Schiff-Fabrik A. G. in Budapest gütigst überlassen, wofür wir hier unseren wärmsten Dank aussprechen.

* F. Rasetti, ZS. f. Phys. **66**, 646, 1930.

Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. III.

Von **Karl Przibram** in Wien.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931.)

1. Die verschiedenen Zentren des Steinsalzes. 2. Die Druckwirkung an anderen Substanzen. 3. In der Natur vorkommende Verfärbungen durch Strahlung. 4. Die Verfärbung der Alkalihalogenide und ihre Stabilität. 5. Radiolumineszenz.

Der folgende Artikel soll wieder* eine Übersicht über die in den letzten Jahren am Wiener Institut für Radiumforschung ausgeführten Arbeiten über Verfärbung und Lumineszenz geben. Es handelt sich also nicht um eine Zusammenfassung des Gesamtgebietes; an anderen Orten angestellte Versuche, auch die wichtigen Arbeiten der Pohlschen Schule, werden nur gelegentlich herangezogen werden. Gerade die Göttinger Untersuchungen haben die Erkenntnis der in Betracht kommenden Elementarprozesse weitgehend geklärt. Hingegen glauben wir, von einer Reihe rein phänomenologischer Feststellungen ganz abgesehen, einiges Wesentliches zur Kenntnis des Realkristallbaues (im Sinne Smekals) beitragen zu können und in einem Punkte (siehe Abschnitt 4) die Göttinger Schlußfolgerungen berichtigen zu müssen. Zum Teil sind im folgenden auch neuere noch nicht veröffentlichte experimentelle Ergebnisse verwertet und in den früheren Formulierungen, wo die weitere Erfahrung es als notwendig ergeben hat, Änderungen vorgenommen worden.

1. Die verschiedenen Zentren des Steinsalzes (13). Es soll zunächst für den am ausführlichsten untersuchten Fall des Steinsalzes dargelegt werden, wie die zum Teil sehr komplizierten Verfärbungserscheinungen erklärt werden können durch die Berücksichtigung von verschiedenen Zentrensorten, zu deren Annahme eine ganze Reihe von Beobachtungen, insbesondere die Analyse der Entfärbungskurven nach Frl. Zekert (5) gedrängt hat.

---

* Vgl. I, ZS. f. Phys. **20**, 196, 1923; II, ebenda **41**, 833, 1927. Die im Rahmen der Atomzertrümmerungsversuche ausgeführten Arbeiten über α-Strahlenszintillationen sind nicht mit aufgenommen. Die eingeklammerten Ziffern beziehen sich auf das Verzeichnis am Ende dieser Mitteilung, die mit I bzw. II bezeichneten auf die entsprechenden Verzeichnisse in den oben zitierten früheren Mitteilungen. Jene Arbeiten, über welche schon in II berichtet worden ist, die aber damals noch nicht in extenso erschienen waren, sind hier mit dem vollständigen Zitat aufgenommen (1) bis (5).

Zunächst ist zwischen Verfärbungszentren (VZ) und Farbzentren (FZ) zu unterscheiden. VZ ist ein Kation, dessen Neutralisierung zur Verfärbung Anlaß gibt, zusammen mit seiner nächsten mehr oder weniger gestörten Umgebung, die seine Beweglichkeit bestimmt und die ein Anion enthält, welches das zur Verfärbung nötige leicht abspaltbare Elektron liefert. Die Störung kann z. B. durch Fremdatome oder durch mechanische Beanspruchung bewirkt sein. FZ ist ein neutrales Atom zusammen mit seiner nächsten notwendigerweise gestörten Umgebung, die seine Beweglichkeit bestimmt und sein Absorptionsspektrum beeinflußt*.

Daß es sich auch bei der Verfärbung durch große Quanten (Gammastrahlen usw.) hauptsächlich um gestörte Zentren handeln wird, geht aus der Überlegung hervor, daß in diesem Falle hauptsächlich die sekundären bzw. tertiären usw. Elektronen verfärbend wirken, welche die Zahl der primären Quanten gewaltig übersteigen können und die, je geringer ihre Geschwindigkeit ist, um so eher nur gestörte Stellen mit leicht abtrennbaren Elektronen affizieren werden. Daß die *Farbzentren* Störungsstellen sind, ist selbstverständlich, da ein neutrales Natriumatom nicht in das ungestörte NaCl-Gitter eingebaut werden kann. Über den Einbau von Fremdmetallen in Kristalle siehe die Untersuchungen von Blank und Urbach (9) (14) über Sole in Kristallen.

Ein Farbzentrum entsteht aus einem Verfärbungszentrum: A. durch Neutralisierung eines Kations und eines Anions im VZ durch Bestrahlung, B. durch Einführung eines Metallatoms in ein VZ durch Behandlung mit Metalldampf, Elektrolyse usw. Daß die Metallatome hier gerade von den VZ aufgenommen werden, kann daraus gefolgert werden, daß die resultierenden FZ sich durchaus so verhalten, wie die durch Bestrahlung entstandenen, außer in ihrer größeren Beständigkeit, die durch das Fehlen neutraler Chloratome zu erklären ist. Die nach B. gebildeten FZ sind also stets stabiler als die nach A. gebildeten. Die auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkte Verfärbung durch Kathodenstrahlen (und vermutlich auch die durch α-Strahlen) nimmt eine Zwischenstellung

* Die alte Erfahrung, daß NaCl sich sowohl durch Na- wie durch K-Dampf gelb färbt, KCl durch beide Dämpfe violett, ließe sich dahin deuten, daß der Einfluß der Umgebung auf die Absorption sogar der ausschlaggebende ist, und man gelangte so zu einer ähnlichen Auffassung, wie R. Tomaschek (Marburger Ber. **63**, 119, 1929) sie für die Absorption in Phosphoren entwickelt hat, wonach die erregende Absorption überhaupt im Grundmaterial erfolgt; doch bereitet die konsequente Durchführung im vorliegenden Falle Schwierigkeiten. Eine andere Deutung, durch Ionenaustausch, siehe K. Przibram, Wiener Ber. **138** [2a], 248, Anm. 2, 1925.

zwischen A. und B. ein, da zumindest ein Teil des freien Chlors entweicht, siehe z. B. R. Frisch (4). Der Ausdruck „subtraktive Färbung" ist in diesem Falle treffend.

Es werden im Falle des Steinsalzes drei Zentrensorten unterschieden, und zwar nach zunehmender Störung geordnet, Zentren erster bis dritter Art. Zentren mit höherer Nummer werden im folgenden als höhere Zentren bezeichnet und umgekehrt. VZ und FZ mit gleicher Nummer werden als einander entsprechende Zentren bezeichnet.

Eigenschaften der drei Zentrenarten.
VZ 1 stabilst gegen Wärme, unempfindlich gegen Licht, farblos
VZ 2 labiler „ „ „ „ „ „
VZ 3 labilst „ „ „ „ „ „

Aus der Temperaturabhängigkeit der Rekristallisationsgeschwindigkeit verschieden stark gepreßten Steinsalzes ließ sich folgern, daß die Ablösearbeit der Ionen für die höheren Zentren kleiner ist als für die niedrigeren (12) (19).

FZ 1 stabilst gegen Wärme, stabilst gegen Licht, gelb
FZ 2 labiler „ „ labilst „ „ „
FZ 3 labilst „ „ stabiler als FZ 2, labiler als FZ 1 gegen Licht, violett bis blau*.

Dazu kommen noch kolloide Komplexe größter Stabilität, um so stabiler, je größer sie sind, violett bis blau, die sich aus dem FZ 3 bilden können. Die kolloiden Teilchen unterscheiden sich trotz gleicher Farbe von den FZ 3 außer durch ihre Stabilität und dem allerdings nicht sehr sicheren ultramikroskopischen Befunde (Fehlen eines verstärkten Tyndallkegels) auch noch darin, daß einseitiger Druck bei ersteren Pleochroismus erzeugt, bei letzteren nicht, hingegen Gelbfärbung, während bei ersteren gleich nach dem Pressen nur ein etwas mehr grünliches Blau zu beobachten ist. Es wäre eine erwünschte Vereinfachung unseres Schemas, wenn es sich zeigen ließe, daß die FZ 3 doch nichts anderes sind als ultramikroskopische Na-Teilchen, deren Bildung durch die stärkere Störung begünstigt würde, doch ist dieser Nachweis nicht erbracht und die eben angeführten Unterschiede mahnen zur Vorsicht. Dazu kommt noch die Schwierigkeit der Vorstellung, daß Tausende von Na-Teilchen in wenigen Minuten bei Zimmertemperatur im diffusen Tageslicht zusammentreten

* Hier scheint eine Ausnahme von der Regel vorzuliegen, daß die Stabilität der Verfärbung gegen Licht und Erwärmung dieselbe Reihenfolge zeigt; vielleicht deutet dies dahin, daß man es bei den FZ 3 doch mit Atomkomplexen zu tun hat, die sich eben an den stärker gestörten Stellen leichter bilden.

sollen, wie dies beim Preßsalz angenommen werden müßte. H. Siedentopf* gibt wohl an einer Stelle kurz an, daß Blaufärbung unter Bildung von Ultramikronen im gelben Steinsalz bei Belichtung mit blauem Lichte eintritt, ohne aber die Dauer des Versuchs oder die Temperatur sowie die Art des Salzes und seiner Verfärbung anzugeben; es dürfte sich um dampfgefärbtes Salz gehandelt haben, da wir und ebenso Frl. Savostianova mit radiumverfärbtem Salz bei Zimmertemperatur stets nur die amikroskopische Graufärbung erhalten haben.

Die Zentren einer Art sind nicht einheitlich; wahrscheinlich sind alle Abstufungen vorhanden, die Ziffern bezeichnen nur besonders auffallende Gruppen. Insbesondere sind die FZ 3 je nachdem, ob die Störung kleiner oder größer ist, mehr violett oder reiner blau, im folgenden mit FZ 3 und FZ 3′ bezeichnet. Dabei sind die FZ 3′ (blau) gegen Wärme labiler, gegen Licht stabiler als die FZ 3 (violett).

I. Wirkung der Bestrahlung**.

a) Verwandelt die VZ in die entsprechenden FZ (Verfärbung durch Strahlung).

b) Verwandelt die FZ in die entsprechenden VZ (Entfärbung durch Strahlung, siehe die Theorie des Verfassers (II, 7) (7).

c) Verwandelt die weniger gestörten niedrigeren VZ in stärker gestörte höhere VZ (Auflockerung durch Strahlung).

d) Bildet kolloide Teilchen***.

e) Verkleinert kolloide Teilchen****.

---

* H. Siedentopf, ZS. f. Elektrochem. **12**, 635, 1906.

** Wie bisher wird hier unter Bestrahlung die Einwirkung einer kurzwelligen Strahlung oder einer äquivalenten Korpuskularstrahlung verstanden, die von den VZ absorbiert wird, unter Belichtung die Einwirkung von meist sichtbarem Licht, das von den FZ absorbiert wird.

*** Dies wird wenigstens häufig angenommen. Es ist indessen kein Fall bekannt, daß die Strahlung direkt kolloide Teilchen bildet; vielmehr ist diese Bildung als sekundär, durch Temperaturerhöhung oder lange Dauer (natürliches Blausalz und Fluorit) bewirkter Prozeß anzusehen. Neuere ultramikroskopische Beobachtungen lassen es allerdings als möglich erscheinen, daß bei NaCl-*Schmelzfluß*kristallen, die ja auch sonst eine abnorm große Beweglichkeit ihrer Teilchen ergeben, schon nach relativ kurzer Bestrahlung kolloide Teilchen auftreten (Tyndallkegel); doch konnten bisher noch keine so optisch leere Stücke hergestellt werden, daß der Versuch ganz überzeugend wäre.

**** Dies ist wenigstens mit einiger Wahrscheinlichkeit aus der Abnahme der Absorption im Rot und Gelb bei der Bestrahlung des natürlichen Blausalzes zu schließen (K. Przibram u. M. Belar, Wiener Ber. **132** [2a], 269, 1923). Zwingend ist dies nicht; es kann sich auch um eine Einwirkung auf eine die kolloidale begleitende amikroskopische Blaufärbung handeln.

II. Wirkung der Wärme.

[Die hier angeführten Vorgänge können auch bei Zimmertemperatur vor sich gehen, nur mit geringerer Geschwindigkeit. Einen Ansatz zu einer molekularstatistischen Theorie der Temperaturabhängigkeit der Störungen gibt F. Urbach (24).]

a) Verwandelt niedrigere VZ in höhere VZ (thermische Auflockerung, Steigerung der Verfärbbarkeit durch vorhergehendes Erhitzen).

b) Verwandelt höhere VZ in niedrigere VZ (Rekristallisation bzw. Kristallerholung)*.

c) Verwandelt die FZ in die entsprechenden VZ (thermische Entfärbung).

d) Verwandelt die FZ in niedrigere FZ und schließlich in niedrigere VZ (Rekristallisationsentfärbung).

e) Findet bei sehr starker Verfärbung (großer FZ-Konzentration) eine Umwandlung von FZ 1 in FZ 3 statt, so kann, ehe Entfärbung eintritt, ein Zusammenballen der Atome der FZ 3 zu kolloiden Komplexen großer Stabilität erfolgen (thermischer Blauumschlag). Nach Frl. Savostianova** ist auch für diesen außer dem Erhitzen auch Belichtung erforderlich. Die Überprüfung dieser Angabe hat gezeigt, daß Belichtung den thermischen Blauumschlag ganz bedeutend beschleunigt, eine *notwendige Bedingung* für sein Eintreten ist sie aber *nicht*. Mit sehr stark radiumverfärbtem Salz wurde bei Ausschluß von Licht zwar nur eine, allerdings unverkennbare, Andeutung des Blauumschlags (Betrachtung des Stückes erst nach der Abkühlung!) beobachtet, bei schwächer verfärbtem nur Entfärbung; bei Na-dampfgefärbtem und bei mit Kathodenstrahlen behandeltem Salz tritt aber der Blauumschlag ohne weiteres auch in vollständiger Dunkelheit ein, nur wesentlich später als bei gleichzeitiger Belichtung. Die Beschleunigung durch Licht wird wohl durch den unter IV b angeführten Prozeß zu erklären sein.

Es ist ein Verdienst von Frl. Savostianova, die Miesche Theorie für den Fall von Natriumteilchen in NaCl durchgerechnet und gezeigt zu haben, daß Teilchen von plausibler Größe die Farben des kolloidal gefärbten Steinsalzes liefern. Es bleiben aber die Bedenken bestehen, ob in allen Fällen, z. B. auch im blauen Preßsalz, die blaue Farbe durch kolloide Komplexe verursacht ist.

---

* Einen zusammenfassenden Bericht über Rekristallisation und Verfärbung siehe ZS. f. Phys. **67**, 89, 1931.

** M. Savostianova, ZS. f. Phys. **64**, 262, 1930.

f) Vergrößert kolloide Teilchen.

g) Verkleinert kolloide Teilchen bis zur Überführung in niedrigere FZ.

III. Wirkung des einseitigen Druckes (plastische Deformation).

a) Verwandelt die niedrigeren VZ in höhere (Auflockerung).

b) Verwandelt die höheren VZ in niedrigere (Ausheilen unter Druck).

c) Verwandelt die niedrigeren FZ in höhere.

d) Verwandelt die höheren FZ in niedrigere.

e) Verkleinert kolloide Teilchen.

IV. Wirkung der Belichtung.

a) Verwandelt die FZ in die entsprechenden VZ (photoelektrische Entfärbung).

b) Überführt Elektronen von den optisch labileren FZ zu den optisch stabilere FZ ergebenden VZ.

c) Vergrößert kolloide Teilchen*.

d) Verkleinert kolloide Teilchen**.

Diese Übersicht zeigt, daß fast alle Wirkungen umkehrbar sind. Insbesondere ergibt sich für den höchsten Störungsgrad ein Maximum für eine bestimmte thermische oder plastische Behandlung.

Die hier aufgezählten Sätze sind aus einer großen Zahl verschiedener Verfärbungserscheinungen abgeleitet bzw. letztere lassen sich durch jene erklären, wobei die Farbe des Salzes als Resultierende der Farben der verschiedenen gleichzeitig vorhandenen FZ betrachtet wird. In (13) sind die Verfärbungserscheinungen und ihre Deutung graphisch-tabellarisch zusammengestellt. Hier sollen nur ein paar typische Beispiele angeführt werden. Das gewöhnliche natürliche Steinsalz enthält viele VZ 1, wenige VZ 2 und VZ 3. Die Bestrahlungsfarbe ist daher gelb (FZ 1), geht aber bei Belichtung wegen Bildung einiger FZ 3 aus FZ 2 in grau über, da bei Anwesenheit einer entsprechenden Zahl von FZ 1 und FZ 3 das ganze sichtbare Licht ziemlich gleichmäßig geschwächt wird. Durch Erwärmen

---

* H. Siedentopf, l. c. Da diese Wirkung auch im diffusen Tageslicht vor sich geht, wie an der Farbänderung des gepreßten natürlichen Blausalzes und gewisser von Natur aus violetter Steinsalze beobachtet werden kann (Verschiebung der Farbe gegen Blau), so ist sie wohl nicht als Überdestillieren von kleineren zu größeren Teilchen aufzufassen. Es scheint nicht unwahrscheinlich, daß sich hier der unter IV, b angeführte Vorgang einschaltet; es sind noch photoelektrisch empfindliche niedrigere FZ vorhanden, die im Lichte ihre Elektronen an höhere VZ abgeben und so höhere FZ bilden, die infolge ihrer größeren Beweglichkeit sich leichter an kolloide Komplexe anlagern können.

** H. Siedentopf, l. c. (bei höheren Temperaturen, Verdampfung im konzentrierten Licht).

wird das nicht zu stark verfärbte graue Salz wieder gelb, da die FZ 3 thermisch labiler sind als die FZ 1*.

Schwacher Druck erzeugt zahlreiche VZ 2 aus den VZ 1 bzw. aus dem ungestörten Gitter, die Gelbfärbung ist wesentlich tiefer, aber labiler. Stärkerer Druck ergibt Überwiegen von VZ 2 und VZ 3, so daß gleich bei der Bestrahlung eine Mischfarbe von FZ 2 und FZ 3, grünlichschwarz entsteht, die aber im Licht, da das Gelb jetzt sehr labil ist, über Violett in Blau übergeht. Noch höherer Druck drängt durch Überführung der höheren VZ in niedrigere die blaue Farbe wieder zurück. Wird das blauverfärbte Salz nochmals gepreßt, so wird es gelb und im Lichte wieder blau, aber nicht so rein wie nach dem ersten Pressen, da sich nun stabilere gelbe FZ 1 gebildet haben. Wird gepreßtes, schwärzlichgrün verfärbtes Salz vorsichtig erwärmt, so wird es gelb (größere Labilität der FZ 3 gegen Wärme). Über die Überführung des blauen Preßsalzes in gelbes bzw. farbloses durch Rekristallisation siehe eine frühere Mitteilung. Gepreßtes Salz wird nach passend geregelter Erwärmung bei Bestrahlung und Belichtung violett (FZ 3), nach etwas längerer oder höherer Erhitzung reiner blau (Bildung höherer VZ 3′ durch Erhitzung), bei noch weitergehenderer Erhitzung wird es wieder mehr violett und schließlich gelb (Rückgang des Störungsgrades durch Erhitzen).

In dem aus der Schmelze gezogenen NaCl überwiegen gegenüber dem natürlichen Steinsalz den VZ 2 ähnliche Zentren, wenn sie mit diesen vielleicht auch nicht identisch sind. Auffallend ist die mehr rötliche Färbung, die jener ähnelt, die gelb verfärbtes natürliches Steinsalz bei höherer Temperatur zeigt; es ist so, als wäre es für die bei hoher Temperatur auftretende rötlichgelbe Farbe „eingefroren", um einen in bezug auf die Lockerstellen gebrauchten prägnanten Ausdruck Smekals zu benutzen. Während der Entfärbung im Licht wird die Färbung immer rötlicher. Es hat den Anschein, als bilde diese rötliche Farbe den Übergang zur Blaufärbung, rühre

---

* Bei zu stark verfärbtem Salz überlagert sich beim Erwärmen hier die kolloide Violettfärbung, wie dies Frl. Savostianova (ZS. f. Phys. **64**, 262, 1930) beobachtet hat. Die Begünstigung des thermischen Blauumschlags durch Belichtung, wie sie von dieser Autorin angegeben wird, möchte ich ebenso wie die Blaufärbung des Preßsalzes im Licht darauf zurückführen, daß im Lichte infolge des Photoeffekts die Elektronen von den FZ 2 auf die VZ 3 übergehen unter Bildung von FZ 3, die infolge ihrer größeren Beweglichkeit leichter zu größeren Komplexen zusammentreten. Nach unserer Nomenklatur wäre in den Absorptionskurven Frl. Savostianovas, S. 274, Fig. 7, das Maximum bei 470 mμ den FZ 1 oder FZ 2, das Maximum über 700 mμ den FZ 3 zuzuschreiben, das Maximum bei etwa 550 größeren Komplexen.

also entweder von lockerer Bindung der FZ her oder von der Bildung sehr kleiner Komplexe. Die rötlichgelbe Farbe der bestrahlten Schmelzflußkristalle wäre dann die Überlagerung der gelben Farbe der gewöhnlichen FZ 2 und der der mehr roten Farbe dieser anderen Zentren.

Die Gelbfärbung ist sehr labil. Schwacher Druck bewirkt keine merkliche Vermehrung dieser Zentren, deren Zahl mithin schon einen Sattwert angenommen zu haben scheint, starker Druck erzeugt auch hier die VZ 3 und daher den Blauumschlag im Licht. Daß auch im gezogenen NaCl die große Mehrzahl der Zentren doch VZ 1 sind, ergibt sich bei sehr intensiver Verfärbung, wie sie in dünner Schicht nur durch Kathodenbestrahlung erzielt wird. Hier ergibt sich dieselbe stabile Gelbfärbung wie bei natürlichem Steinsalz. Bei weniger intensiver Bestrahlung werden eben zunächst die stärker gestörten höheren Zentren ausgenutzt.

Der thermische Blauumschlag findet beim radiumverfärbten Schmelzflußkristall nicht statt, da die Entfärbung infolge der großen Labilität früher eintritt als der Zusammentritt der neutralen Natriumatome zu kolloiden Komplexen. Wohl aber gelingt der thermische Blauumschlag an mit Kathodenstrahlen verfärbten Schmelzflußkristallen (Stabilisierung durch Chlorverlust). Belichten des radiumverfärbten Salzes bewirkt ebenfalls Blaufärbung, nicht Graufärbung, da stets VZ 3 vorhanden sind, während die FZ 1 im Gegensatz zum natürlichen Steinsalz fast ganz fehlen, die FZ 2 aber bei Belichtung verschwinden bzw. in FZ 3 übergehen (unveröffentlichte Beobachtungen von H. Pauli).

Es sei hier noch bemerkt, daß Lösungs- und Schmelzflußkristalle sich auch gegenüber der Dampfverfärbung verschieden verhalten: während erstere (natürliches Steinsalz) ohne weiteres durch Erhitzen mit Natrium braun werden, gelingt die Braunfärbung der Schmelzflußkristalle ohne besondere Vorsichtsmaßregeln überhaupt nicht, und wenn sie sich färben, werden sie gleich blau. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß der Na-Dampf zwar sehr leicht eindringt, aber auch sehr leicht wieder entweicht; nur wenn sich größere Teilchen (blau) gebildet haben, werden sie zurückgehalten.

Die in (II, 7) behandelte Theorie des Verfärbungsanstiegs des Steinsalzes bei der Bestrahlung, insbesondere die Abhängigkeit des Sattwertes von der Bestrahlungsintensität, hat eine naheliegendere Deutung erfahren, die sich aufs beste dem hier dargelegten Verhalten der verschiedenen Zentrensorten anschließt (7). Es ergibt sich nämlich die experimentell gefundene Abhängigkeit des Sattwertes von der Intensität am einfachsten

durch die Annahme zweier verschiedener Zentrenarten, von denen die einen, die mit den FZ 3 identifiziert werden könnten, im wesentlichen nur durch die Wärmebewegung (Dunkelreaktion) und nicht durch die Strahlung entfärbt werden. Es bleiben dabei zwei Möglichkeiten offen, daß nämlich entweder die beiden Zentrenarten gleichzeitig im Steinsalz vorhanden sind oder daß die eben erwähnten Zentren erst durch die Bestrahlung aus den anderen (den VZ 1) gebildet werden. Für den Anfangsanstieg muß noch eine dritte Zentrensorte großer Labilität angenommen werden, die den VZ 2 entsprechen könnte.

Durch kolloide Teilchen blaugefärbtes Salz zeigt nach dem Pressen ähnliche, aber nicht so weitgehende Farbänderungen wie das amikroskopisch gefärbte. So haben neuere Versuche am natürlichen Blausalz in Ergänzung früherer Beobachtungen* folgendes ergeben: Gleich nach dem Pressen zeigt es eine mehr grünlichblaue Fabe, aber durchaus keine gelbe, wie blaues Preßsalz nach nochmaligem Pressen. Diese grünlichblaue Färbung kann durch Bildung von labilen gelben FZ 2 neben der blauen Färbung gedeutet werden. Nach kurzer Zeit geht die Farbe spontan in Violett über durch Verschwinden dieser labilen FZ 2, wobei oft in der Flächendiagonale angeordnete violette und blaue dichroitische Streifen auftreten. Im Tageslicht geht das Violett in Blau über; es bleibt noch zu ergründen, ob dieser Übergang von Violett nach Blau hier die kolloiden Teilchen oder eine sie begleitende amikroskopische Färbung betrifft. Wie schon wiederholt bemerkt, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden, wieviel von einer beobachteten Farbe auf Rechnung von Ultramikronen und wieviel auf Rechnung einer amikroskopischen Absorption zu setzen ist.

2. *Druckwirkung bei anderen Substanzen* (6). Die Untersuchung einer größeren Zahl käuflich „reiner" Salze (meist von Kahlbaum) auf Beeinflussung der Bestrahlungsfarbe durch Druck von etwa 20000 kg/cm² hat folgendes ergeben:

Von den untersuchten Alkalihalogeniden zeigt außer NaCl nur NaF eine Beeinflussung der Verfärbung durch Druck (graublaue Druckfarbe).

Eine Reihe anderer Salze, Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, $BaCO_3$, Na_2SO_4 (wasserfrei), K_2SO_4, $SrSO_4$ und $BaSO_4$, die sich ohne besondere Vorbehandlung nicht oder nur sehr schwach verfärben, verfärben sich nach dem Pressen.

---

* F. Cornu, Neues Jahrbuch f. Min. 1907, 166; 1908, 32; A. Smekal, Wiener Anz. **64**, 47, 1927.

Die Druckfarbe, sofern sie von der Verfärbung des ungepreßten Salzes überhaupt verschieden ist, variiert bei den verschiedensten Salzen nur zwischen Türkisblau und Violett.

Das reinste käufliche $CaCO_3$ verfärbt sich nach dem Pressen ebenso violett wie natürlicher Kalzit, obwohl ein Gelbwerden im ungepreßten Zustande bei jenem nicht beobachtet wird.

Reinstes CaF_2 zeigt im Gegensatz zum natürlichen Fluorit keine Druckfarbe.

Die Druckfarbe stimmt in einigen Fällen (Na_2CO_3, K_2CO_3, Na_2SO_4, $SrSO_4$) mit der Farbe überein, die das aus der Schmelze erstarrte Salz bei Bestrahlung annimmt, beim Kahlbaumschen K_2SO_4 aber nicht. Goldstein* hat nachgewiesen, das dieses Produkt, aus der Schmelze erstarrt, infolge eines geringen Carbonatgehaltes bei Bestrahlung grün wird. Diese Färbung wurde auch hier erhalten. Wurde aber das Salz statt geschmolzen, gepreßt und dann bestrahlt, so wurde es purpurviolett, in krassem Kontrast zum vorher geschmolzenen Salz. Auch wenn das aus der Schmelze erstarrte grüngefärbte Salz gepreßt wurde, wurde es blau und dann im Lichte violett. Man muß also annehmen, daß hier der Druck entweder dieselbe Verunreinigung in anderer Weise oder überhaupt eine andere Verunreinigung „aktiviert" als das Schmelzen.

Eine Reihe von Umständen läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß es sich in den meisten Fällen um Verunreinigungen, vielleicht durch Na-Salze handelt. So geben $CaCO_3$ und $BaCO_3$ eine rötlichviolette bzw. türkisblaue Druckfarbe nach Bestrahlung, $SrSO_3$ keine, was, wenn das Erdalkalimetall das wirksame Prinzip wäre, unverständlich bliebe; auch sind diese Druckfarben nicht die der Lenardschen Erdalkalisulfide.

Im Falle des CaF_2 ist die Rolle von Verunreinigungen sichergestellt, da reinstes CaF_2 keine Druckfarbe zeigt, während natürlicher Fluorit, auch solcher, der sich ungepreßt bei Bestrahlung nur sehr langsam rein blau färbt, nach dem Pressen tiefviolett wird. Eine Mitwirkung des Lichtes bei der Ausbildung dieser Druckfarbe des Fluorits konnte nicht festgestellt werden, doch ist zu bemerken, daß der Fluorit beim Pressen aufleuchtet, so daß Licht überhaupt nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Natürlicher Kalzit (isländischer Doppelspat), der ungepreßt bestrahlt gelb wird, wird nach dem Pressen bestrahlt grauviolett. Hier wie auch im Falle des Fluorits und des Steinsalzes tritt dieselbe Farbe auch auf, wenn die schon bestrahlte Substanz gepreßt wird. Mit diesen Beob-

* E. Goldstein, Phys. ZS. **3**, 149, 1902.

achtungen im besten Einklang steht es, daß F. G. Wick* bei der Kathodenbestrahlung von pulverisiertem, also gepreßtem Kalzit eine schiefergraue Färbung erhielt.

Bemerkenswerter Weise verhält sich ein bei Kalkspat bekanntlich leicht herstellbarer Umklappzwilling gegen Bestrahlung nicht anders als der nicht verschobene Kristall; die „einfache Schiebung" (Mügge) hat also keinen Einfluß auf die Verfärbbarkeit. Smekal** bringt dies damit in Zusammenhang, daß bei Kalkspat im Gegensatz zu Steinsalz Verunreinigungsverfärbung vorliegt. Es ist aber zu bedenken, daß bei stärkerer Beanspruchung (Pressen) auch bei Kalkspat eine Druckfarbe (grauviolett) auftritt, so daß die Wirkungslosigkeit der einfachen Schiebung doch eher daher rühren wird, daß bei ihr das Gitter tatsächlich nicht gestört wird, während bei Steinsalz auch die Gleitung, die nicht vollständig reversibel ist, stets mit weitgehender Störung verbunden ist. Dies mag auch mit der röntgen-analytisch festgestellten größeren Vollkommenheit der Kalzitkristalle im Vergleich mit Steinsalz zusammenhängen.

3. In der Natur vorkommende Verfärbungen durch Strahlung. Eine Reihe natürlicher Mineralien verdanken ihre Farbe der Einwirkung einer Becquerelstrahlung. Da die hier in Betracht kommenden Intensitäten stets sehr gering, die Zeiten aber sehr lange sind, so können sich in der Natur nur die unter den obwaltenden Verhältnissen stabilsten Färbungen ausbilden (Prinzip der natürlichen Auslese des Stabilsten). Diese ist im Falle des blauen Steinsalzes die durch ultramikroskopische kolloide Natriumteilchen erzeugte. Mit der Blaufärbung des gestörten Steinsalzes hängt wohl auch die manchmal an dem stets NaCl enthaltenden chilenischen Rohsalpeter (Caliche) (10) auftretende Blaufärbung sowie die blaue Farbe des Sodalits (16) zusammen.

Dem natürlichen blauen Steinsalz sind die zwei Mitteilungen (8) und (15) gewidmet. In der ersten sind einige Punkte angeführt, die für die Mitwirkung des Druckes bei der Bildung des Blausalzes sprechen, wobei allerdings das blaue Fasersalz nicht mehr als zwingendes Argument angesehen werden kann, da nach R. Schmidt*** die Faserstruktur nicht durch Druck, sondern durch das Ausblühen aus dem Salzton verursacht ist; jedenfalls handelt es sich aber hier um gestörtes Wachstum. Ferner wird darauf hingewiesen, daß die häufig auftretenden farblosen

* F. G. Wick, Journ. Opt. Soc. Amer. **18**, 387, 1929.

** A. Smekal, Über den Aufbau der Realkristalle. Estratto degli Atti del Congresso Internazionale die Fisici, Como, 1927, S. 18.

*** R. Schmidt, „Kali", Jahrg. 1914, S. 161. 197.

Höfe auf einen von bestimmten Stellen ausgehenden farbzerstörenden oder die Färbung verhindernden Prozeß hinweisen. Die zweite Mitteilung (15) behandelt ausführlicher die Morphologie des Blausalzes: Streifung bzw. Begrenzung nach den Würfelflächen deutet auf Schichtkristallbildung mit Abscheidung des strahlenden Stoffes (Kalium) oder einer sensibilisierenden, nämlich das Gitter störenden Verunreinigung, Streifung bzw. Begrenzung nach dem Rhombendodekaederflächen auf Druckwirkung. Unregelmäßig verteilte blaue Gebiete werden als verschiedenen Kristallindividuen angehörig erkannt, die brecchienartig durch farbloses Salz verkittet erscheinen; die an den Korngrenzen abgeschiedenen Verunreinigungen bilden die „milchige Trübung" Focke und Bruckmosers*. Die Hofbildung wird weiter verfolgt und als Rekristallisation oder Diffusion gedeutet. Die Mitteilung enthält auch Erwiderungen auf die Einwendungen C. Dölters gegen die Natriumfärbung im allgemeinen und die Druckwirkung im besonderen. Die Thermolumineszenz des natürlichen Blausalzes wird ausnahmslos an dem verschiedenartigsten Material festgestellt und es wird berechnet, daß rein energetisch bei einem Kaliumgehalt von nur $1‰$ etwa 20000 Jahre zur Verfärbung ausreichen. Hierbei ist die von Holmes und Lawson** aus älteren Versuchen ermittelte Größenordnung der Halbierungszeit von 10^{12} Jahren für Kalium angenommen worden. Nach den neueren Zählversuchen von W. Mühlhoff*** wäre sie aber $1{,}5 \cdot 10^{13}$. Die zur Verfärbung nötige Zeit erhöhte sich dann auf 300000 Jahre, eine im Hinblick auf das Alter der Salzlager noch immer nicht allzulange Zeit, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß $1‰$ K-Gehalt im Steinsalz nur einen Mittelwert darstellt, der in der Nähe der Kalisalze, wo das Blausalz meist gefunden wird, sicher beträchtlich übertroffen wird.

Das Studium des Blausalzes, insbesondere seines Pleochroismus (es gibt sowohl pleochroitisches als nichtpleochroitisches) sowie der Verfärbung des farblosen Salzes (manches wird bei Bestrahlung und Belichtung blau, nicht grau: junge Druckwirkung!) könnte Beiträge zur Geschichte der Salzlager liefern.

Neuere Beobachtungen, insbesondere an Material, das in freigebigster Weise von den Anhaltischen Salzwerken gespendet worden ist, haben die früheren Ergebnisse vollauf bestätigt. Was die Entfärbungshöfe anbelangt,

---

* F. Focke u. J. Bruckmoser, Tschermaks Min. Petr. Mitt. (N. F.) **25**, 43, 1906.

** A. Holmes u. R. W. Lawson, Nature **117**, 620, 1926.

*** W. Mühlhoff, Ann. d. Phys. (5) **7**, 205, 1930.

so weisen die neuen Beobachtungen jetzt ziemlich eindeutig auf Diffusion* als Ursache hin: die Höfe konnten künstlich durch Na-Dampffärbung in Steinsalz, das Einschlüsse enthielt, um diese herum erzeugt werden, die natürlichen Höfe zeigen unter dem Mikroskop ein Hineingreifen in die Mikrostruktur (Gleitflächen), wie es durch leichteres Hineindiffundieren der Einschlußsubstanz zwischen die Gleitlamellen erklärlich ist, und schließlich ist es fraglich, ob das Blausalz überhaupt in Höfen kristallisiert im Hinblick auf die festgestellte Hemmung der Rekristallisation durch Bestrahlung; in der Tat zeigen auf 2000 kg/cm² gepreßte natürliche Blausalzstücke noch nach einem halben Jahre keine Spur von Rekristallisationshöfen.

Außer dem blauen Steinsalz und dem violetten Fluorit liefert nach neueren Versuchen (17) auch die rosa Farbe des Kunzits ein Beispiel einer durch Becquerelstrahlung erzeugten sehr stabilen Färbung, die von der labileren im Laboratorium durch starke Bestrahlung erhaltenen abweicht. Wie schon nach den Versuchen von Zekert zu erwarten war, wird nämlich durch Glühen entfärbter Kunzit bei Bestrahlung grün und bei nachfolgender Erhitzung oder Belichtung mit Sonnenlicht wieder rosalila wie im Naturzustand**. Da Kunzit im Naturzustand auch Thermolumineszenz zeigt, spricht alles für eine radioaktive Einwirkung.

Nach den im Abschnitt 2 besprochenen Beobachtungen wäre ein Einfluß des Pressens auf die in der Natur durch Strahlung verfärbten Mineralien zu erwarten. Dies trifft außer beim blauen Steinsalz auch bei zahlreichen Fluoriten und bei manchen gelben Kalziten zu (11). Für diese sehr charakteristische Eigenschaft wird die Bezeichnung Piezochromie vorgeschlagen. Alle bisher untersuchten grünlichen bis bläulichen Fluorite werden durch Pressen violett, gelbe und rote ändern ihre Farbe nur wenig. Ein gelber Kalzit von Joplin wurde deutlich, wenn auch schwach, bläulichgrau, ebenso, wenn auch weniger sicher, ein gelber Kalzit von Rabenstein. Bezüglich einer etwaigen Mitwirkung des Lichtes bei diesen Farbänderungen gilt das im Abschnitt 2 bei Besprechung der Piezochromie künstlich bestrahlter Substanzen Gesagte. In diesem Zusammenhang

---

* Auf die Diffusion als eine der möglichen Ursachen der Hofbildung habe ich schon in (8) hingewiesen. Ich freue mich hierin ganz mit Herrn R. E. Liesegang übereinzustimmen, siehe seine freundliche Besprechung unserer Arbeiten in Kolloid-ZS. **51**, 282, 1930. Seine Erklärung der Schichtkristallbildung nach dem Prinzip der rhythmischen Fällung habe ich nur deshalb nicht erwähnt, weil ich sie als allgemein bekannt betrachtete.

** Siehe auch O. Stuhlman jr. u. A. F. Daniel, Journ. Opt. Soc. Amer. **17**, 289, 1928.

ist es von Interesse, daß manche Fluorite und auch Baryte, wenn sie zutage gefördert werden, am Lichte ihre Farbe gegen violett bzw. blau verändern. Interessante Angaben hierüber macht J. Sweet*. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich hier um Mineralien handelt, die in der Lagerstätte in relativ rezenter Zeit eine plastische Beanspruchung erfahren haben und nun am Lichte den entsprechenden Farbenumschlag zeigen. Die Beanspruchung kann nicht vor allzu langer Zeit erfolgt sein, da sich sonst die Störungen durch Rekristallisation ausgeglichen hätten bzw. spontan die stabilere Färbung eingetreten wäre.

Auf eine analoge Veränderung im Lichte — von Violett in Blau — bei einem violetten Steinsalz von Kleinschierstedt hat mich Herr Bergrat Dr. Fulda-Berlin freundlichst aufmerksam gemacht. Den Anhaltischen Salzwerken in Staßfurt-Leopoldshall verdanke ich eine reichliche Spende dieses interessanten Materials. Die rötlich-violette Farbe dieses Salzes geht im diffusen Tageslicht nach Tagen, im Sonnenlicht nach Stunden in einen mehr blauen Farbton über, eine Farbänderung, die durch stärkeres, der Belichtung vorhergehendes Erwärmen, das natürlich nicht bis zur Entfärbung getrieben werden darf, weitgehend verhindert werden kann. Geringeres Erwärmen bewirkt eine Vertiefung der im Lichte entstehenden Blaufärbung. Man vergleiche die ganz analoge Wirkung der Erwärmung auf die Färbung des gepreßten Steinsalzes. Es dürfte sich also auch bei diesem Steinsalzvorkommen um relativ rezente Störungen des Gitters handeln, die aber nicht so weit gehen, daß Pleochroismus oder Gleitflächenbildung merklich in Erscheinung treten.

4. Die Verfärbung der Alkalihalogenide und ihre Stabilität. In II war angegeben worden, daß in einer Tabelle, in der die Alkalihalogenide nach Kation und Anion angeordnet sind, die auf einer Diagonale liegenden Glieder ähnliche Farben bzw. ähnliche Lage des Absorptionsmaximums aufweisen. Diese Regel ist durch neuere Messungen von Ottmer** in Göttingen weiter bestätigt worden. NaF, KF und LiCl fügen sich der Regel. Wie früher bemerkt, fällt CsCl, was die Lage des Absorptionsmaximums betrifft, aus der Reihe der anderen Chloride. (Dieselbe Anomalie zeigen übrigens auch die von Pohl und Mitarbeitern untersuchten ultravioletten Eigenfrequenzen des CsCl.) Dies wurde mit der abweichenden Kristallstruktur des CsCl in Beziehung zu bringen versucht. Indessen zeigen die Messungen von L. A. Müller*** über die Absorption der Alkali-

* J. M. Sweet, Mineralogical Magazine **22**, 257, 1930.
** W. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 798, 1928.
*** L. A. Müller, Ann. d. Phys. (4) **82**, 39, 1927.

halogenide in Dampfform und in wässeriger Lösung, daß die Ursache der Anomalie des CsCl tiefer liegen und schon in der einzelnen Molekel gegeben sein muß, etwa im Sinne einer Fajansschen Elektronenhüllendeformation (10). Das Herausfallen aus der Verfärbungsreihe und die abweichende Kristallgestalt werden einen gemeinsamen tieferen Grund haben.

Auch über die Stabilität der Farben der Alkalihalogenide haben die Untersuchungen Ottmers wertvolle Beiträge geliefert. Die Stabilität nimmt ab mit zunehmendem elektropositivem Charakter (Ordnungszahl des Metalls), was ohne weiteres verständlich ist, und mit wachsender Ordnungszahl des Anions, letzteres vermutlich wegen der zunehmenden Auflockerung des Kristallgitters (nach Hevesy).

Gegen eine Reihung der Alkalihalogenide in bezug auf Stabilität der Verfärbung hat Smakula* in Göttingen scharf Stellung genommen. Sie sei unberechtigt, da in der Reihung nach der Stabilität im Lichte sich nur die Lage der Absorptionsbande und die Energieverteilung im künstlichen bzw. im Tageslicht ausdrücke. Die Färbung des KCl sei im Lichte nur deshalb labiler als die des NaCl, weil erstere ihr Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge hat, die im Lichte, mit dem entfärbt wird, reichlicher vertreten ist, nämlich bei 550 mμ gegenüber 470 mμ bei NaCl. Dieser Auffassung Smakulas kann aber nicht beigepflichtet werden: 1. erhielt E. Jahoda (1) dieselbe Reihung bei Entfärbung mittels der Wellenlänge maximaler Absorption bei *gleicher Energie*, wobei der Unterschied der Quantenanzahl viel zu klein ist, um den beobachteten Unterschied der Entfärbungsgeschwindigkeit erklären zu können; 2. ergibt die Stabilität im Dunkeln, wie wiederholt betont, dieselbe Reihung wie im Lichte, so daß ein tieferer Grund gegeben sein muß; 3. vermag die Auffassung Smakulas das tatsächliche Verhalten der verfärbten Salze auch im Sonnenlichte nicht zu erklären. Es wurden in Ergänzung früherer Beobachtungen neue angestellt, bei denen aus der Schmelze gezogene NaCl- und KCl-Stücke, unter letzteren solche, die Herr Pohl in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt hat, nach gleicher Bestrahlung dem direkten Sonnenlichte um die Mittagszeit ausgesetzt wurden. Während KCl nach etwa 20 Sekunden vollständig entfärbt war, zeigte NaCl noch nach 16 Minuten eine merkliche Färbung. Der Unterschied der Energiedichte** im Sonnenlichte bei 470 und 550 mμ ist aber nur 92,2 zu 101,7, das Ver-

* A. Smakula, ZS. f. Phys. **59**, 603, 1930.

** Siehe Eder, Handbuch der Photographie **3** (4), 3. Aufl., S. 334, 335.

hältnis der Quantendichten daher 0,77, was wohl nicht zur Erklärung des größenordnungsmäßigen Unterschiedes der Stabilität genügt*. Die Arbeit Smakulas selbst gibt aber einen Hinweis, wie dies ohne Verzicht auf die von Smakula aus seinen Versuchen abgeleitete Quantenausbeute 1 zu verstehen ist: nach seinen Versuchen überwiegt bei NaCl im allgemeinen die „Erregung", bei KCl die „Entfärbung". Nur der letztere irreversible Prozeß kommt bei unseren Beobachtungen der Entfärbung in Betracht. Es wäre denkbar, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Entfärbung die Erregung um so mehr überwiegt, je elektropositiver das Metall ist.

Selbstverständlich besteht unter sonst gleichen Verhältnissen eine Beziehung zwischen Stabilität und Lage des Absorptionsmaximums, auf die ich wiederholt hingewiesen habe: je lockerer die Elektronenbindung, desto geringer ist die Stabilität im Lichte und im Dunkeln und bei desto längeren Wellen liegt das Absorptionsmaximum.

Auch für die von E. Jahoda gefundene Tatsache, daß die Schmelzflußkristalle bei NaCl labilere Färbung, bei den höheren Alkalihalogeniden KCl usw. eine stabilere Färbung annehmen, als die natürlichen bzw. aus der Lösung erhaltenen, läßt sich jetzt eine Erklärung geben, die sie mit der größeren Rekristallisationstendenz der höheren Alkalihalogenide in Zusammenhang bringt: während des Abkühlens stabilisieren sich in diesen die höheren Zentren durch Rekristallisation, während dies beim NaCl nicht mehr der Fall zu sein scheint (10).

5. Radiolumineszenz. Die bisherigen Untersuchungen über Radiolumineszenz sind zunächst durch visuelle Beobachtungen ergänzt worden (22). Die nicht stark schwankende Lage der blauen Lumineszenzbande wurde für viele Alkalihalogenide festgestellt, ohne daß eine bestimmte Verunreinigung für sie verantwortlich gemacht werden konnte. Bei NaCl treten bisweilen zwei verschiedene Banden auf, von denen die eine gelbe durch verschiedene mechanische und thermische Behandlung beseitigt werden kann. Die Lichtsummenanomalie — ausleuchtbare Lichtsumme größer als die ausheizbare (Urbach) — wurde außer im KCl auch bei NaBr und CsBr festgestellt, bei RbBr hingegen auch Tilgung. Bei KCl wurde eine auffallende Erholung der Radiophotolumineszenz nach einer Dunkelpause beobachtet, die auch objektiv mittels der Photozelle sichergestellt

* Dieser Unterschied ist auch viel zu groß, als daß er physiologisch durch einen verschiedenen Schwellenwert für die Wahrnehmbarkeit der beiden Farbtöne erklärt werden könnte; bei Herrn Jahodas Messungen mit der Photozelle entfällt eine derartige Deutungsmöglichkeit natürlich überhaupt.

ist. Das photoelektrische Photometer ist von F. Urbach (23) so weit verbessert worden (Bronsonmethode), daß die Lumineszenzhelligkeit der bestrahlten Alkalihalogenide beim Erwärmen durch den Ausschlag des Elektrometers gemessen werden kann. So konnte bereits eine Reihe visueller

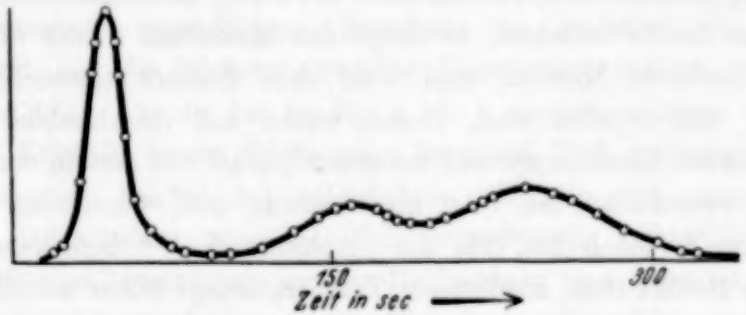


Fig. 1.
Thermolumineszenzhelligkeit (in willkürlichem Maße) des natürlichen, auf 300° getemperten Steinsalzes; 10 Minuten mit 94 mg-Ra-Röhrchen (anliegend) bestrahlt; Heizbeginn 5 Minuten nach Beendigung der Bestrahlung. Temperatur steigt von Zimmertemperatur bis etwa 200°.

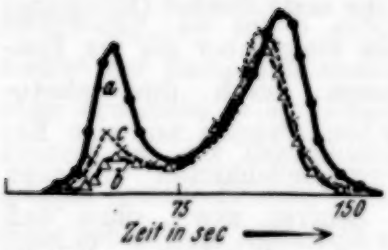


Fig. 2. Wirkung des Lichtes auf die Thermolumineszenzhelligkeit des natürlichen Steinsalzes, auf 300° getempert. Bestrahlung wie bei Fig. 1; *a*) ohne Belichtung, *b*) nach der Bestrahlung rot belichtet, *c*) nach der Bestrahlung erst rot, dann blau belichtet. Temperatur steigt bis 300°.

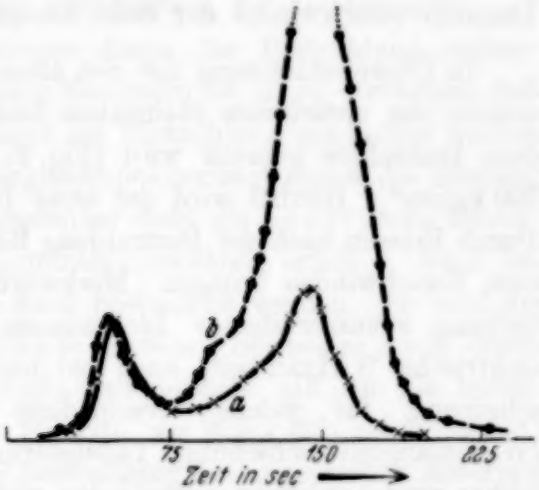


Fig. 3. Thermolumineszenz des natürlichen getemperten Steinsalzes. Bestrahlung wie bei Fig. 1; *a*) ungepreßt, *b*) vor der Bestrahlung auf 100 kg/cm² gepreßt. Heizung wie bei Fig. 2.

Beobachtungen messend bestätigt werden. Insbesondere ergab sich folgendes:

Beim allmähligen Ausheizen zeigt die Thermolumineszenzhelligkeit des bestrahlten Steinsalzes eine Reihe, im allgemeinen drei, bei langsamem Heizen deutlich getrennter Maxima (23) (24), Fig. 1. Die Theorie ist von

F. Urbach (23) angegeben worden. Das erste bei der niedrigsten Temperatur auftretende Maximum entspricht dem Ausheizen der erregten Zentren, wie dies schon A. Frum* festgestellt hat. Jede Belichtung erniedrigt dieses Maximum, ein Zeichen, daß unmittelbar nach der Radiumbestrahlung die Zentren voll erregt sind. Wird aber nach einer Rotbelichtung mit blauem Lichte belichtet, so steigt das Maximum wieder an (Fig. 2). Die zwei weiteren Maxima sind wohl dem Entfärbungsleuchten zuzuschreiben; daß es zwei sind, deutet wieder auf verschiedene Zentrensorten. Daß der Emissionsprozeß im ersten Buckel von dem in den weiteren wesentlich verschieden ist, folgt auch daraus, daß, wenn man nach der Theorie von Urbach (23), (24) die „Ablösearbeit"** berechnet, sie für den ersten Buckel trotz niedrigerer Temperaturlage höher ausfällt als für den dritten (für den zweiten konnte noch kein verläßlicher Wert bestimmt werden). Mit wachsender Bestrahlungsdauer steigt der erste Buckel erst rascher an als die weiteren, um nach relativ kurzer Zeit wieder abzunehmen (Ermüdung), während die anderen Buckel noch anwachsen. Auch im Dunkeln verschwindet der erste Buckel weit rascher als die anderen.

In Übereinstimmung mit den älteren Beobachtungen steigt die Lichtsumme des *natürlichen* Steinsalzes bedeutend an, wenn der Kristall vor dem Bestrahlen gepreßt wird (Fig. 3), und zwar genügen hierzu schon 100 kg/cm². Hierbei wird der erste Buckel nicht wesentlich beeinflußt. Durch Pressen nach der Bestrahlung läßt sich der erste Buckel (Erregung) zum Verschwinden bringen. Merkwürdigerweise steigt aber die der Entfärbung zuzuschreibende Lichtsumme (gemessen durch ihre photoelektrische Wirksamkeit) auch bei nachträglichem Pressen an, eine Erscheinung, für welche verschiedene Deutungsmöglichkeiten vorliegen (Wellenlängenverschiebung, Labilisierung der Zentren usw.), ohne daß bisher zwischen ihnen entschieden werden konnte. Bei KCl und KBr wurde dieser Anstieg nicht beobachtet; hier sinkt die ganze Lichtsumme bei nachträglichem Pressen, während Pressen vor der Bestrahlung sie vergrößert.

---

* A. Frum, Diss. Göttingen 1925.

** Neuerdings haben W. Bünger u. W. Flechsig (ZS. f. Phys. **67**, 42, 1931) „Ablösearbeiten" gleicher Größenordnung (van't Hoffsche Konstante $\sim 10^4$) aus der Temperaturabhängigkeit des Abklingens eines KCl—Tl-Phosphors bestimmt. Nach unseren Erfahrungen dürfte die in der zitierten Arbeit erwähnte, manchmal anscheinend spontan auftretende Änderung im Charakter des Abklingens einer mechanischen oder thermischen Einwirkung auf die Art der Zentren in dem hier eingangs geschilderten Sinne zuzuschreiben sein.

NaCl-*Schmelzfluß*kristalle zeigen keinen Einfluß des Pressens vor der Bestrahlung auf die Lichtsumme, entsprechend der Wirkungslosigkeit schwacher Drucke auf die Verfärbung in diesem Falle.

Die Lichtsumme erweist sich als von der thermischen Vorbehandlung stark abhängig, so daß, um am selben Kristall bei aufeinanderfolgenden Ausheizversuchen vergleichbare Resultate zu erzielen, die Kristalle längere Zeit auf die höchste erreichte Temperatur erhitzt (getempert) werden mußten. Die zu den in Fig. 1 bis 3 wiedergegebenen Versuchen benutzten Kristalle waren 24 Stunden lang auf 700° getempert worden. Die Lichtsumme wächst bei natürlichem Steinsalz mit dem Tempern stark an; insbesondere, wenn das Salz gepreßt oder pulverisiert worden ist, bewirkt eine Erwärmung vor der Bestrahlung eine bedeutende Steigerung der ausheizbaren Lichtsumme. Dies deutet darauf hin, daß ein Teil der durch Pressen erzeugten VZ für die Lumineszenz ungeeignet sind und erst durch Erwärmen (Rekristallisation) in geeignetere übergehen (möglicherweise Übergang von VZ 3 in VZ 2). Bei NaCl-Schmelzflußkristallen bewirkt das Tempern eine *Verringerung* der Lichtsumme.

Die Vergrößerung der Lichtsumme durch der Bestrahlung vorhergehendes Pressen (wie bei natürlichem Steinsalz) ist so zu verstehen, daß die Lumineszenzzentren hier erst durch die Bestrahlung geschaffen werden und ihre Bildung (Verfärbung, Energieaufspeicherung) durch die Störung des Gitters begünstigt wird. Demgegenüber steht die Lenardsche Druckzerstörung, die schon gebildete Lumineszenzzentren erfaßt. Auch im Gebiet der Radiolumineszenz kann diese beobachtet werden. So wird die oben erwähnte gelbe Lumineszenzbande mancher Steinsalze auch durch Pressen *vor* der Bestrahlung beseitigt, und dasselbe gilt für die linienartigen Seltene-Erdbanden mancher Fluorite, wie Wick (25) gefunden hat; diese geben beim Ausheizen nach der Bestrahlung des ungepreßten Materials zu getrennten, bestimmten Linien zuzuordnenden Helligkeitsmaxima Anlaß, die aber durch Pressen auch vor der Bestrahlung wesentlich erniedrigt werden. Letzteres gilt auch von der einheitlichen grünen Thermolumineszenzbande eines radiumbestrahlten Calciumsulfats mit Manganzusatz. Diese zuletzt angeführten Beispiele verhalten sich also wie schon vorgebildete Lenardzentren, die Fremdmetallatome enthalten (im letztgenannten Falle seltene Erden), während bei der blauen Lumineszenzbande der Alkalihalogenide die Rolle von Fremdmetallen noch nicht sichergestellt ist. Das Pressen nach der Bestrahlung bewirkt bei den Alkalihalogeniden ein Ausleuchten (Tribolumineszenz) und vielleicht Zerstörung der erregten Zentren (Verschwinden des ersten Buckels),

während das Entfärbungsleuchten nicht vernichtet wird; es wird hier also der Emissionsmechanismus keineswegs ganz zerstört*.

Literaturverzeichnis.

1) E. Jahoda, Beiträge zur Lumineszenz und Verfärbung der mit Becquerelstrahlen behandelten Alkalichloride. Mitt. d. Inst. f. Ra-Forsch. Nr. 193. Wiener Ber. **135** [2a], 675, 1926. — 2) L. Gröger, Verfärbung und Lumineszenz des mit Becquerelstrahlen vorbehandelten Doppelspats. Mitt. Nr. 194. Wiener Ber. **135** [2a], 705, 1926. — 3) K. Przibram, Die Verfärbung des gepreßten Steinsalzes. Mitt. Nr. 196. Wiener Ber. **136** [2a], 43, 1927. — 4) R. Frisch, Über die Wirkung langsamer Kathodenstrahlen auf Steinsalz. Mitt. Nr. 197. Wiener Ber. **136** [2a], 57, 1927. — 5) B. Zekert, Zur Verfärbung des Steinsalzes und des Kunzits durch Becquerelstrahlen. Mitt. Nr. 203. Wiener Ber. **136** [2a], 337, 1927. — 6) K. Przibram, Weitere Versuche über die Verfärbung gepreßter Salze. Mitt. Nr. 206. Wiener Ber. **136** [2a], 435, 1927. — 7) K. Przibram, Zur Theorie der Verfärbung des Steinsalzes durch Becquerelstrahlen. II. Mitt. Nr. 211. Wiener Ber. **136** [2a], 679, 1927. — 8) K. Przibram, Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz. Mitt. Nr. 212. Wiener Ber. **136** [2a], 685, 1927. — 9) F. Urbach, Über Sole in Kristallen. Mitt. Nr. 216. Wiener Ber. **137** [2a], 147, 1928. — 10) K. Przibram, Beiträge zur Salzverfärbung. Mitt. Nr. 223. Wiener Ber. **137** [2a], 409, 1928. — 11) K. Przibram, Über Piezochromie (Farbänderung durch Druck) bei natürlichen Mineralien. Mitt. Nr. 230. Wiener Ber. **138** [2a], 263, 1929. — 12) K. Przibram, Rekristallisation und Verfärbung des Steinsalzes. Mitt. Nr. 232. Wiener Ber. **138** [2a], 353, 1929. — 13) K. Przibram, Ein Schema der Verfärbungserscheinungen bei Steinsalz. Mitt. Nr. 237. Wiener. Ber. **138** [2a], 483, 1929. — 14) F. Blank u. F. Urbach, Über Sole in Kristallen. II. Mitt. Nr. 240. Wiener Ber. **138** [2a], 701. 1929. — 15) K. Przibram, Bemerkungen über das natürliche blaue Steinsalz. II. Mitt. Nr. 245. Wiener Ber. **138** [2a], 781, 1929. — 16) J. Hoffmann, Verhalten der Ultramarine sowie einiger natürlicher und künstlicher Silikate und Borate gegen Radiumstrahlen. Mitt. Nr. 246. Wiener Ber. **139** [2a], 1, 1930. — 17) K. Przibram, Über die Färbung des Kunzits. Mitt. Nr. 247. Wiener Ber. **139** [2a], 101, 1930. — 18) J. Hoffmann, Verfärbung von Gläsern und einiger Mineralien durch β- und γ-Strahlen. Mitt. Nr. 253. Wiener Ber. **139** [2a], 203, 1930. — 19) K. Przibram, Rekristallisation und Verfärbung des Steinsalzes. II. Mitt. Nr. 255. Wiener Ber. **139** [2a], 255, 1930. — 20) G. Ortner, Zur Rekristallisation des Steinsalzes. Mitt. Nr. 256. Wiener Ber. **139** [2a], 271, 1930. — 21) F. Urbach, Bandenbreite und Temperaturabhängigkeit der Emissionsbanden der Alkalihalogenidphosphore. Mitt. Nr. 260. Wiener Ber. **139** [2a], 349, 1930. — 22) F. Urbach, Zur Lumineszenz der Alkalihalogenide. I. Mitt. Nr. 261. Wiener Ber. **139** [2a], 353, 1930. — 23) F. Urbach, Zur Lumineszenz der Alkalihalogenide. II. Mitt. Nr. 262. Wiener Ber. **139** [2a], 363, 1930. — 24) F. Urbach u. G. Schwarz, Zur Lumineszenz der Alkalihalogenide. III. Mitt. Nr. 264. Wiener Ber. **139** [2a], 483, 1930. — 25) F. G. Wick, Versuche über Radiothermolumineszenz. Mitt. Nr. 265. Wiener Ber. **139** [2a], 497, 1930.

* V. M. Goldschmidt (Christiania Vedensk. Selsk. Forhandl. 1906, Nr. 5) hat schon vor langer Zeit festgestellt, daß die natürliche Thermolumineszenz von manchen Quarzen und Fluoriten nicht wesentlich geschwächt wird.

Biegung der frei aufliegenden Rechteckplatte mit statischer, rechteckig berandeter Lastverteilung.

Von **Harry Schmidt** in Köthen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1931.)

Mit Benutzung des vom Verfasser früher angegebenen Integrationsverfahrens wird die Durchbiegung einer frei aufliegenden Rechteckplatte für den Fall berechnet, daß ein beliebiger, parallel zu den Plattenrändern abgegrenzter Plattenteil eine statische, gleichförmige Belastung trägt. Als wichtigste hierin enthaltene Spezialfälle werden hervorgehoben: 1. volle Belastung der ganzen Platte, 2. eine zu einem Plattenrand parallele Linienbelastung von beliebiger Angriffslänge, 3. eine beliebig angreifende Einzellast. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß die Übertragung des Verfahrens auf ortsabhängige Lastverteilungen keinerlei Schwierigkeiten bereitet.

1. In der vorliegenden sowie einer Reihe von später folgenden Mitteilungen soll der Nachweis erbracht werden, daß das früher* von mir erläuterte, inzwischen schon mehrfach** benutzte Integrationsverfahren eine systematische Untersuchung überaus zahlreicher, sowohl statischer als auch dynamischer Belastungsfälle der homogenen, rechteckig berandeten Platte möglich macht. Dieses Verfahren basiert auf der für einen reellen Parameter t gültigen Relation

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty}\frac{e^{tz}}{F(z)}\,dz=\begin{cases}\displaystyle\sum_{\sigma}\sum_{\lambda=1}^{s_\sigma}e^{tz_\sigma}\cdot A_\lambda^{(\sigma)}\cdot\frac{t^{\lambda-1}}{(\lambda-1)!} & \text{für } t>0,\\ \frac{1}{2}\cdot\displaystyle\sum_{\sigma}A_1^{(\sigma)} & \text{für } t=0,\\ 0 & \text{für } t<0\end{cases}\qquad(1,1)$$

mit

$$\frac{1}{F(z)}=\sum_{\lambda=1}^{s_\sigma}\frac{A_\lambda^{(\sigma)}}{(z-z_\sigma)^\lambda}+\sum_{\varkappa=0}^{\infty}B_\varkappa^{(\sigma)}\cdot(z-z_\sigma)^\varkappa\qquad(\sigma=1,2,\ldots),\quad(1,11)$$

wobei $|z/F(z)|$ für $z\to\infty$ als beschränkt vorauszusetzen ist, und wobei die (isoliert liegenden) Nullstellen $z=z_\sigma$ der analytischen Funktion $F(z)$ mit Realteilen kleiner als $a_0>0$ versehen sind.

---

* H. Schmidt, ZS. f. angew. Math. u. Mech. **9**, 491, 1929.

** H. Schmidt, ZS. f. Phys. **59**, 117, 1929; **60**, 269, 702, 1930; **62**, 696, 1930; **64**, 411, 1930; Ing. Archiv **1**, 147, 1930; Verhandl. des III. Int. Kongr. f. Techn. Mech., Stockholm 1930; ferner einige weitere, demnächst erscheinende Veröffentlichungen.

Indem wir uns zunächst der Statik einer frei aufliegenden Rechteckplatte zuwenden, deren Mittelebene das durch $0 \leqq x \leqq a$ und $0 \leqq y \leqq b$ gekennzeichnete Gebiet B der XY-Ebene bedecken möge, haben wir bei gegebener, auf die Flächeneinheit bezogener Belastung vom Betrage $p(x, y)$ diejenige Durchbiegung $w(x, y)$ zu ermitteln, die der linearen inhomogenen Differentialgleichung

$$\Delta\,\Delta\, w(x, y) \equiv \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + 2\,\frac{\partial^4 w}{\partial x^2\,\partial y^2} + \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} = \frac{1}{B} \cdot p(x, y) \qquad (1,2)$$

sowie den acht Randbedingungen

$$[w(x, y)]_{x=0} = [w(x, y)]_{x=a} = \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right]_{x=0} = \left[\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right]_{x=a} = 0 \qquad (1,31)$$

und

$$[w(x, y)]_{y=0} = [w(x, y)]_{y=b} = \left[\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right]_{y=0} = \left[\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}\right]_{y=b} = 0 \qquad (1,32)$$

genügt. Dabei ist

$$B = \frac{m^2 E d^3}{12\,(m^2 - 1)} \qquad (1,33)$$

zu setzen, unter d die Plattendicke sowie unter E bzw. m den Youngschen Elastizitätsmodul bzw. die Poissonsche Querkontraktionszahl des Plattenmaterials verstanden.

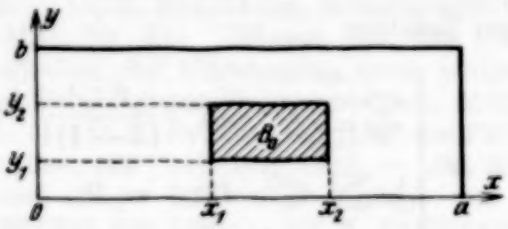


Fig. 1.

Ein sehr großer Teil der praktisch wichtigen Belastungsfälle läßt sich nun bereits durch den einfachen, mit festem p_0 gebildeten Ansatz

$$p(x, y) = \left\{\begin{matrix} p_0 \text{ in } \mathsf{B}_0, \\ 0 \text{ in } \mathsf{B} - \mathsf{B}_0 \end{matrix}\right\} \qquad (1,4)$$

erfassen, in dem B_0 das aus Fig. 1 ersichtliche, rechteckig berandete Teilgebiet von B bedeutet. Mit Benutzung von (1, 1) kann aber (1, 4) in der Form

$$p(x, y) = \frac{p_1(x)}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{(y - y_1)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta - \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{(y - y_2)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta \right\} \qquad (1,5)$$

mit

$$p_1(x) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{(x - x_1)z}}{z} dz - \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{(x - x_2)z}}{z} dz \right\} \qquad (1,51)$$

geschrieben werden, so daß das lineare Superpositionsprinzip für die zugehörige Durchbiegung $w(x, y)$ zunächst den Ausdruck

$$w(x, y) = \frac{p_0}{B} \cdot W(x, y) \qquad (1,6)$$

mit

$$W(x, y) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{-x_1 z} - e^{-x_2 z}}{z} \{J_1(x, y; z) - J_2(x, y; z\} dz \qquad (1,61)$$

liefert, falls

$$J_\mu(x, y; z) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a_0 - i\infty}^{a_0 + i\infty} \frac{e^{-y_\mu \zeta}}{\zeta} \cdot u(x, y; z, \zeta) d\zeta \qquad (\mu = 1, 2) \qquad (1,7)$$

gesetzt und dabei mit $u(x, y; z, \zeta)$ diejenige Lösung der Differentialgleichung

$$\Delta \Delta u(x, y; z, \zeta) = e^{xz + y\zeta} \qquad (1,8)$$

bezeichnet wird, die den (1,31) bzw. (1,32) entsprechenden Randbedingungen

$$[u]_{x=0} = [u]_{x=a} = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right]_{x=0} = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right]_{x=a} = 0 \qquad (1,81)$$

und

$$[u]_{y=0} = [u]_{y=b} = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right]_{y=0} = \left[\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right]_{y=b} = 0 \qquad (1,82)$$

genügt.

2. Um das Randwertproblem (1,8) mit (1,81) und (1,82) zu lösen, gehen wir von dem partikulären Integral

$$u_1(x, y; z, \zeta) = \frac{e^{xz + y\zeta}}{(z^2 + \zeta^2)^2} \qquad (2,1)$$

der inhomogenen Gleichung (1,8) aus und bestimmen eine der homogenen Gleichung

$$\Delta \Delta u(x, y; z, \zeta) = 0 \qquad (2,11)$$

genügende Funktion von der Form

$$u_0^{(1)}(x, y; z, \zeta) = \frac{e^{xz}}{(z^2 + \zeta^2)^2} \cdot f(y; z, \zeta), \qquad (2,2)$$

was

$$\left.\begin{aligned} f(y;z,\zeta) \;=\; & A(z,\zeta)\cdot\sin(yz) + B(z,\zeta)\cdot\cos(yz) \\ & + C(z,\zeta)\cdot y\cdot\sin(yz) + D(z,\zeta)\cdot y\cdot\cos(yz) \end{aligned}\right\} \quad (2,21)$$

liefert. Die hierin auftretenden Koeffizienten wählen wir derart, daß die Summe

$$u_1(x,y;z,\zeta) + u_0^{(1)}(x,y;z,\zeta) \;=\; \frac{e^{xz}}{(z^2+\zeta^2)^2}\cdot\{e^{y\zeta} + f(y;z,\zeta)\}$$

die Randbedingungen (1, 82) erfüllt, wodurch sich

$$\left.\begin{aligned} A(z,\zeta) &= \frac{2z\cdot\sin(bz)\cos(bz) + b(z^2+\zeta^2) - e^{b\zeta}\cdot\{2z\cdot\sin(bz) + b\cdot(z^2+\zeta^2)\cdot\cos(bz)\}}{2z\cdot\sin^2(bz)}, \\ B(z,\zeta) &= -1, \quad C(z,\zeta) \;=\; -\frac{z^2+\zeta^2}{2z}, \\ D(z,\zeta) &= \frac{e^{b\zeta}\cdot(z^2+\zeta^2) - (z^2+\zeta^2)\cdot\cos(bz)}{2z\cdot\sin(bz)} \end{aligned}\right\} \quad (2,22)$$

ergibt. Setzen wir nun

$$u_1(x,y;z,\zeta) + u_1^{(1)}(x,y;z,\zeta) \;=\; e^{\tau z}\cdot\sum_{\nu=1}^{\infty} K_\nu(z,\zeta)\cdot\sin(\alpha_\nu y) \quad (2,3)$$

mit

$$\alpha_\nu \;=\; \frac{\nu\pi}{b} \qquad (\nu = 1,2,\ldots), \quad (2,31)$$

so wird

$$K_\nu(z,\zeta) \;=\; \frac{2\alpha_\nu}{b}\cdot\frac{1-(-1)^\nu\cdot e^{b\zeta}}{(z-\alpha_\nu)^2\cdot(z+\alpha_\nu)^2\cdot(\zeta^2+\alpha_\nu^2)}, \quad (2,32)$$

und da die Funktion

$$u_0^{(2)}(x,y;z,\zeta) \;=\; \sum_{\nu=1}^{\infty} K_\nu(z,\zeta)\cdot\varphi_\nu(x;z)\cdot\sin(\alpha_\nu y) \quad (2,4)$$

mit

$$\varphi_\nu(x;z) = c_1^{(\nu)}(z)\cdot e^{\alpha_\nu x} + c_2^{(\nu)}(z)\cdot e^{-\alpha_\nu x} + c_3^{(\nu)}(z)\cdot x\cdot e^{\alpha_\nu x} + c_4^{(\nu)}(z)\cdot x\cdot e^{-\alpha_\nu x} \quad (2,41)$$

der homogenen Gleichung (2, 11) sowie den Randbedingungen (1, 82) genügt, so muß der Ansatz

$$u(x,y;z,\zeta) \;=\; u_1(x,y;z,\zeta) + u_0^{(1)}(x,y;z,\zeta) + u_0^{(2)}(x,y;z,\zeta) \quad (2,5)$$

oder

$$u(x,y;z,\zeta) \;=\; \sum_{\nu=1}^{\infty} K_\nu(z,\zeta)\cdot\{e^{xz} + \varphi_\nu(x;z)\}\cdot\sin(\alpha_\nu y)$$

das *sämtlichen* verlangten Nebenbedingungen entsprechende Integral von (1,8) darstellen, falls die Koeffizienten von (2,41) so bestimmt werden, daß

$$[e^{xz} + \varphi_\nu(x;z)]_{x=0,a} = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}\{e^{xz} + \varphi_\nu(x;z)\}\right]_{x=0,a} = 0$$

gilt, was mit

$$\left.\begin{aligned}
c_1^{(\nu)}(z) &= \frac{a(z^2-\alpha_\nu^2)\cdot(e^{\alpha_\nu a}+e^{-\alpha_\nu a})\cdot e^{az} + 2\alpha_\nu\cdot(e^{\alpha_\nu a}-e^{-\alpha_\nu a})\cdot(e^{-\alpha_\nu a}-e^{az}) - 2a\cdot(z^2-\alpha_\nu^2)}{2\alpha_\nu\cdot(e^{\alpha_\nu a}-e^{-\alpha_\nu a})^2},\\
c_2^{(\nu)}(z) &= -\frac{a(z^2-\alpha_\nu^2)\cdot(e^{\alpha_\nu a}+e^{-\alpha_\nu a})\cdot e^{az} + 2\alpha_\nu\cdot(e^{\alpha_\nu a}-e^{-\alpha_\nu a})\cdot(e^{\alpha_\nu a}-e^{az}) - 2a\cdot(z^2-\alpha_\nu^2)}{2\alpha_\nu\cdot(e^{\alpha_\nu a}-e^{-\alpha_\nu a})^2},\\
c_3^{(\nu)}(z) &= \frac{(z^2-\alpha_\nu^2)\cdot(e^{-\alpha_\nu a}-e^{az})}{2\alpha_\nu\cdot(e^{\alpha_\nu a}-e^{-\alpha_\nu a})},\\
c_4^{(\nu)}(z) &= \frac{(z^2-\alpha_\nu^2)\cdot(e^{\alpha_\nu a}-e^{az})}{2\alpha_\nu\cdot(e^{\alpha_\nu a}-e^{-\alpha_\nu a})}
\end{aligned}\right\} \quad (2,6)$$

erreicht wird.

3. Durch Anwendung von (1,1) ergibt sich nun gemäß (2,1)

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty}\frac{e^{-y_\mu\zeta}}{\zeta}\cdot u_1(x,y;z,\zeta)\,d\zeta = \begin{cases} e^{xz}\cdot h_\mu(y;z) & \text{für } y \geqq y_\mu,\\ 0 & \text{für } y \leqq y_\mu \end{cases}$$

mit

$$h_\mu(y;z) = \frac{1}{z^4} - \frac{y-y_\mu}{2z^3}\cdot\sin[(y-y_\mu)z] - \frac{1}{z^4}\cdot\cos[(y-y_\mu)z]; \quad (3,11)$$

ebenso wird gemäß (2,2) unter Beachtung von (2,21) und (2,22)

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty}\frac{e^{-y_\mu\zeta}}{\zeta}\cdot u_0^{(1)}(x,y;z,\zeta)\,d\zeta = e^{xz}\cdot g_\mu(y;z)$$

mit

$$g_\mu(y;z) = -\frac{\sin(yz)}{\sin(bz)}\cdot\left\{\frac{1}{z^4} - \frac{b-y_\mu}{2z^3}\cdot\sin[(b-y_\mu)z] - \frac{1}{z^4}\cdot\cos[(b-y_\mu)z]\right\}$$
$$- \frac{b\cdot\cos(bz)\cdot\sin(yz) - y\cdot\sin(bz)\cdot\cos(yz)}{2z\cdot\sin^2(bz)}$$
$$\cdot\left\{\frac{1}{z^2} - \frac{1}{z^2}\cdot\cos[(b-y_\mu)z]\right\}, \quad (3,12)$$

und schließlich liefert (2,4) nach Einführung von (2,32)

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty}\frac{e^{-y_\mu\zeta}}{\zeta}\cdot u_0^{(2)}(x,y;z,\zeta)\,d\zeta = F_\mu(x,y;z)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} F_\mu(x,y;z) = -\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2}{\alpha_\nu\cdot b}\cdot\{1-(-1)^\nu\cdot\cos(\alpha_\nu y_\mu)\} \\ \cdot\frac{(-1)^\nu\cdot\sin(\alpha_\nu y)\cdot\varphi_\nu(x;z)}{(z-\alpha_\nu)^2\cdot(z+\alpha_\nu)^2}. \end{aligned}\right\} \quad (3,13)$$

Demnach erhalten wir auf Grund von (1, 7) und (2, 5)

$$J_1(x,y;z)-J_2(x,y;z) = F_0(x,y;z)+e^{xz}\cdot G(y;z) \quad (3,2)$$

mit

$$F_0(x,y;z) = F_1(x,y;z)-F_2(x,y;z)$$

oder

$$F_0(x,y;z) = \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2}{\alpha_\nu\cdot b}\cdot\{\cos(\alpha_\nu y_1)-\cos(\alpha_\nu y_2)\}\cdot\frac{\sin(\alpha_\nu y)\cdot\varphi_\nu(x;z)}{(z-\alpha_\nu)^2\cdot(z+\alpha_\nu)^2} \quad (3,21)$$

und

$$G(y;z) = \left\{\begin{aligned} &G_1(y;z) \text{ für } 0\leqq y\leqq y_1, \\ &G_2(y;z) \text{ für } y_1\leqq y\leqq y_2, \\ &G_3(y;z) \text{ für } y_2\leqq y\leqq b, \end{aligned}\right\} \quad (3,22)$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} G_1(y;z) &= g_1(y;z)-g_2(y;z), \\ G_2(y;z) &= g_1(y;z)+h_1(y;z)-g_2(y;z), \\ G_3(y;z) &= g_1(y;z)+h_1(y;z)-g_2(y;z)-h_2(y;z) \end{aligned}\right\} \quad (3,23)$$

zu setzen ist.

Man überzeugt sich leicht* davon, daß nach Eintragung von (3, 2) in (1, 61) die Voraussetzungen zu erneuter Anwendung von (1, 1) sämtlich erfüllt sind. Zunächst ergibt sich gemäß (3, 21), (2, 41) und (2, 6)

$$\frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty}\frac{e^{-x_1 z}-e^{-x_2 z}}{z}\cdot F_0(x,y;z)\,dz = W_0(x,y),$$

falls

$$W_0(x,y) = \sum_{\nu=1}^{\infty}\{\cos(\alpha_\nu y_1)-\cos(\alpha_\nu y_2)\}\cdot\sin(\alpha_\nu y)\cdot\psi_\nu(x) \quad (3,3)$$

---

* Gemäß (3, 11) und (3, 12) wird nämlich

$$g_\mu(y;z)+h_\mu(y;z) = \frac{\sin(bz)-\sin(yz)-\cos(y_\mu z)\cdot\sin[(b-y)z]}{z^4\cdot\sin(bz)} + \frac{b\cdot\{\cos(y_\mu z)-\cos(bz)\}\cdot\sin(yz)}{2z^3\cdot\sin^2(bz)} - \frac{y\cdot\{\cos(y_\mu z)\cdot\cos[(b-y)z]-\cos(yz)\}+y_\mu\cdot\sin(y_\mu z)\cdot\sin[(b-y)z]}{2z^3\cdot\sin(bz)}.$$

mit

$$\psi_\nu(x) := -\frac{1}{\alpha_\nu^4 \cdot b} \cdot \frac{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} \cdot \{(a-x_1)\cdot \mathfrak{Sin}[\alpha_\nu(a-x_1)] - (a-x_2)\cdot \mathfrak{Sin}[\alpha_\nu(a-x_2)]\}$$
$$+ \left\{\frac{a}{\alpha_\nu^4 \cdot b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}(\alpha_\nu a)\cdot \mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}^2(\alpha_\nu a)} - \frac{x}{\alpha_\nu^4 \cdot b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} + \frac{2}{\alpha_\nu^5 \cdot b} \cdot \frac{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)}\right\}$$
$$\cdot \{\mathfrak{Cof}[\alpha_\nu(a-x_1)] - \mathfrak{Cof}[\alpha_\nu(a-x_2)]\} \qquad (3,31)$$

geschrieben wird. Ferner ergibt sich gemäß (3, 23), (3, 11) und (3, 12)

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{a_0-i\infty}^{a_0+i\infty} \frac{e^{(x-x_\lambda)z}}{z} \cdot G_\mu(y;z)\,dz = \begin{cases} W_1^{(\lambda)}(x,y) + W_2^{(\mu)}(y) & \text{für } x > x_\lambda, \\ 0 \text{ für } x < x_\lambda \end{cases}$$

mit

$$W_1^{(\lambda)}(x,y) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \{\cos(\alpha_\nu y_1) - \cos(\alpha_\nu y_2)\} \cdot \sin(\alpha_\nu y) \cdot \chi_\nu^{(\lambda)}(x), \qquad (3,4)$$

unter $\chi_\nu^{(\lambda)}(x)$ die Funktion

$$\chi_\nu^{(\lambda)}(x) = -\frac{2}{\alpha_\nu^5 \cdot b} \cdot \mathfrak{Cof}[\alpha_\nu(x-x_\lambda)] + \frac{x-x_\lambda}{\alpha_\nu^4 \cdot b} \cdot \mathfrak{Sin}[\alpha_\nu(x-x_\lambda)] \qquad (3,41)$$

verstanden, sowie mit

$$\left.\begin{aligned} W_2^{(1)}(y) &= \frac{y}{24\,b} \cdot \{2(b^2-y^2)\cdot[(b-y_1)^2-(b-y_2)^2] - [(b-y_1)^4-(b-y_2)^4]\}, \\ W_2^{(2)}(y) &= W_2^{(1)}(y) + \frac{1}{24}\cdot(y-y_1)^4, \\ W_2^{(3)}(y) &= W_2^{(1)}(y) + \frac{1}{24}\cdot\{(y-y_1)^4 - (y-y_2)^4\}\cdot \end{aligned}\right\} \qquad (3,5)$$

Demnach läßt sich nach Einführung der Funktion

$$W_2(y) = \begin{cases} W_2^{(1)}(y) & \text{für } 0 \leqq y \leqq y_1, \\ W_2^{(2)}(y) & \text{für } y_1 \leqq y \leqq y_2, \\ W_2^{(3)}(y) & \text{für } y_2 \leqq y \leqq b \end{cases} \qquad (3,6)$$

mit der *Fourier*entwicklung*

$$W_2(y) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2}{\alpha_\nu^5 \cdot b} \cdot \{\cos(\alpha_\nu y_1) - \cos(\alpha_\nu y_2)\} \cdot \sin(\alpha_\nu y) \qquad (3,61)$$

---

* Die Entwicklung (3, 61) läßt unmittelbar den stetigen Anschluß der drei in (3, 7) notierten Lösungsteile erkennen, weshalb wir sie hier angegeben haben. Benutzt man beim Eintragen von (2, 5) in (1, 7) die Reihendarstellung (2, 3) an Stelle der geschlossenen Ausdrücke (2, 1) und (2, 2), so wird man unmittelbar auf (3, 7) mit (3, 61) geführt.

das Endergebnis in der Relation

$$W(x,y) = \begin{cases} W_0(x,y) & \text{für } 0 \leqq x \leqq x_1, \\ W_0(x,y) + W_1^{(1)}(x,y) + W_2(y) & \text{für } x_1 \leqq x \leqq x_2, \\ W_0(x,y) + W_1^{(1)}(x,y) - W_1^{(2)}(x,y) & \text{für } x_2 \leqq x \leqq a \end{cases} \tag{3,7}$$

zusammenfassen, die der Deutlichkeit halber durch Fig. 2 veranschaulicht werde.

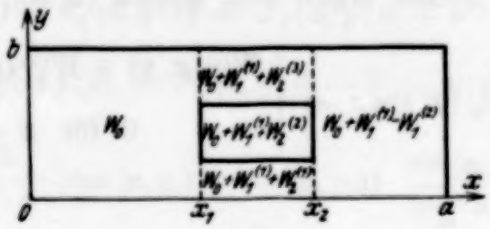


Fig. 2.

4. Wird das Belastungsgebiet B_0 (vgl. Fig. 1) mit der *vollen Plattenmittelfläche* identisch, so ist $x_1 = y_1 = 0$ sowie $x_2 = a$ und $y_2 = b$ zu setzen, und (3, 7) vereinfacht sich zu

$$W(x,y) = \frac{1}{24} \cdot (y^4 - 2by^3 + b^3y) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \{1 - (-1)^\nu\} \cdot \sin(\alpha_\nu y) \cdot \varphi_\nu^{(0)}(x) \tag{4,1}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \varphi_\nu^{(0)}(x) = {} & \frac{a}{\alpha_\nu^4 b} \cdot \frac{\{1 - \mathfrak{Cof}(\alpha_\nu a)\} \cdot \mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}^2(\alpha_\nu a)} \\ & - \frac{x}{\alpha_\nu^4 b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}[\alpha_\nu(a-x)] - \mathfrak{Cof}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} \\ & - \frac{2}{\alpha_\nu^5 b} \cdot \frac{\mathfrak{Sin}[\alpha_\nu(a-x)] + \mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)}. \end{aligned}\right\} \tag{4,11}$$

Wird ferner $x_1 = x_0 - \delta$, $x_2 = x_0 + \delta$ sowie $p_0 = \frac{P_0}{2\delta}$ gewählt und der Grenzübergang $\delta \to 0$ vollzogen, so ergibt sich für die Plattendurchbiegung unter dem Einfluß einer gleichförmigen *Linienbelastung* vom Betrage P_0 pro Längeneinheit, die längs der zu den beiden Plattenrändern $x = 0$ und $x = a$ parallel gelegenen Strecke $x = x_0$, $y_1 \leqq y \leqq y_2$ angreift, gemäß (1, 6) und (3, 7) der Ausdruck

$$w(x,y) = \frac{P_0}{B} \cdot W(x,y) \tag{4,2}$$

mit

$$W(x,y) = \begin{cases} W_0(x,y) & \text{für } 0 \leqq x \leqq x_0, \\ W_0(x,y) + W_1(x,y) & \text{für } x_0 \leqq x \leqq a, \end{cases} \tag{4,21}$$

wobei

$$W_0(x, y) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \{\cos(\alpha_\nu y_1) - \cos(\alpha_\nu y_2)\} \cdot \sin(\alpha_\nu y) \cdot \psi_\nu(x) \quad (4,22)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \psi_\nu(x) = &- \frac{a - x_0}{\alpha_\nu^3 b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}[\alpha_\nu (a - x_0)] \cdot \mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} \\ &+ \left\{ \frac{a}{\alpha_\nu^3 b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}(\alpha_\nu a) \cdot \mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}^2(\alpha_\nu a)} - \frac{x}{\alpha_\nu^3 b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} \right. \\ &\left. + \frac{1}{\alpha_\nu^4 b} \cdot \frac{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} \right\} \cdot \mathfrak{Sin}[\alpha_\nu (a - x_0)] \end{aligned}\right\} \quad (4,23)$$

sowie

$$W_1(x, y) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \{\cos(\alpha_\nu y_1) - \cos(\alpha_\nu y_2)\} \cdot \sin(\alpha_\nu y) \cdot \chi_\nu(x) \quad (4,24)$$

mit

$$\chi_\nu(x) = -\frac{1}{\alpha_\nu^4 b} \cdot \mathfrak{Sin}[\alpha_\nu (x - x_0)] + \frac{x - x_0}{\alpha_\nu^3 b} \cdot \mathfrak{Cof}[\alpha_\nu (x - x_0)] \quad (4,25)$$

zu setzen ist.

Um schließlich auch den Fall einer im Punkte (x_0, y_0) angreifenden *Einzellast* vom Betrag P_0 zu erfassen, haben wir in (4, 2) und (4, 21) die Substitution $P_0 = \frac{P_0}{2\delta}$ zu machen, $y_1 = y_0 - \delta$ sowie $y_2 = y_0 + \delta$ zu setzen und den Grenzübergang $\delta \to 0$ zu vollziehen, was für die Durchbiegung

$$w(x, y) = \frac{P_0}{B} \cdot W(x, y) \quad (4,3)$$

mit

$$W(x, y) = \left\{ \begin{array}{l} W_0(x, y) \quad \text{für} \quad 0 \leqq x \leqq x_0, \\ W_0(x, y) + W_1(x, y) \quad \text{für} \quad x_0 \leqq x \leqq a \end{array} \right\} \quad (4,31)$$

liefert, falls

$$W_0(x, y) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sin(\alpha_\nu y_0) \cdot \sin(\alpha_\nu y) \cdot \psi_\nu(x) \quad (4,32)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \psi_\nu(x) = &- \frac{a - x_0}{\alpha_\nu^2 b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}[\alpha_\nu (a - x_0)] \cdot \mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} \\ &+ \left\{ \frac{a}{\alpha_\nu^2 b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}(\alpha_\nu a) \cdot \mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}^2(\alpha_\nu a)} - \frac{x}{\alpha_\nu^2 b} \cdot \frac{\mathfrak{Cof}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} \right. \\ &\left. + \frac{1}{\alpha_\nu^3 b} \cdot \frac{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu x)}{\mathfrak{Sin}(\alpha_\nu a)} \right\} \cdot \mathfrak{Sin}[\alpha_\nu (a - x_0)] \end{aligned}\right\} \quad (4,33)$$

sowie

$$W_1(x, y) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \sin(\alpha, y_0) \cdot \sin(\alpha, y) \cdot \chi_\nu(x) \qquad (4,34)$$

mit

$$\chi_\nu(x) = -\frac{1}{\alpha_\nu^3 b} \cdot \mathfrak{Sin}[\alpha_\nu(x - x_0)] + \frac{x - x_0}{\alpha_\nu^2 b} \cdot \mathfrak{Cof}[\alpha_\nu(x - x_0)] \qquad (4,35)$$

gilt.

Es bereitet keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten, sich von der hier der Einfachheit halber getroffenen Voraussetzung einer *gleichförmigen* Belastung des Plattenteilgebiets B_0 zu befreien und sehr allgemeine Fälle *ortsabhängiger* Lastverteilungen zu untersuchen. Da derartige Beispiele jedoch in der Regel keinerlei praktische Bedeutung besitzen, sollen sie vorläufig unberücksichtigt bleiben.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Januar 1931.

Zur Frage der Nullpunktsentropie des festen Körpers vom Standpunkt der Quantenstatistik. I.

Diskussion des experimentellen Materials über die Nullpunktsentropie.

Von **H. Ludloff** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 2. Februar 1931.)

Die aus den Untersuchungen von A. Eucken gewonnenen Ergebnisse über die Entropie fester Körper bei der tiefsten Meßtemperatur werden verglichen mit den Entropiewerten, die die Quantenmechanik erwarten läßt*.

Die Aussage des Nernstschen Wärmetheorems in der Planckschen Fassung, daß die Entropie eines jeden nicht amorphen festen Körpers am absoluten Nullpunkt verschwindet, ist bekanntlich in der Sprache der Statistik identisch mit der Behauptung, daß der *unterste* Energiezustand eines festen Körpers nur *eine* Realisierungsmöglichkeit hat oder, quantenmechanisch ausgedrückt, daß der tiefste Eigenwert *einfach* und nicht entartet ist. — Da in der Quantenmechanik und der neuen Statistik alle physikalischen Voraussetzungen vorhanden sind, um das Verhalten beliebiger materieller Systeme (wenigstens im Prinzip) anzugeben, so scheint es auch möglich, lediglich vom Standpunkt dieser Theorie aus die obige Aussage über die Nullpunktsentropie zu diskutieren. Diese Fragestellung ist der Ausgangspunkt besonders des Teiles III dieser Untersuchungen.

Bei der Auswertung praktischer Ergebnisse hinwiederum tritt die bekannte Eigentümlichkeit des Nernstschen Satzes zutage, welche darin besteht, daß seine Aussagen in Strenge nicht *direkt* experimentell geprüft werden können wegen der experimentellen Unzugänglichkeit der nächsten Nachbarschaft des absoluten Nullpunktes. Daher besteht die Notwendigkeit, die Messungen unterhalb der tiefstmöglichen Meßtemperatur T_u bis zu $T = 0$ zu extrapolieren, und gerade in der Art der Extrapolation ist nur ein einwandfreier Weg möglich, wenn die theoretischen Erkenntnisse über den festen Körper bis in jede Einzelheit herangezogen werden. Der zweckmäßigste Weg der Extrapolation ist der, den einwandfrei und direkt experimentell bestimmbaren Wert der Entropie

* Diese Fragestellung ergab sich bei einem Kolloquium, das Herr Professor Eucken im Winter 1929/30 abhielt; für die anregenden Diskussionen möchte ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen. — Vgl. hierzu Naturwissensch. **18**, 182, 1930.

für $T = T_u$ zu vergleichen mit dem Entropiewert, den die Quantentheorie des festen Körpers für $T = T_u$ erwarten läßt, im Falle der Übereinstimmung, das quantentheoretische Modell des festen Körpers als richtig anzunehmen und extrapolatorisch die Aussagen des Modells für $T = 0$ an Stelle experimenteller Aussagen zu benutzen. Ob dieser oder ein anderer Weg der Extrapolation gewählt werden mag, die Theorie läßt erkennen, daß viele Diskrepanzen durch eine theoretisch begründete Extrapolation ihre Erklärung finden; doch muß es als eine gewisse Schwierigkeit in der Anwendbarkeit des Nernstschen Satzes erscheinen, wenn in der Auswertung praktischer Fälle komplizierte Betrachtungen der Quantenmechanik notwendig sind, um zum richtigen Ergebnis zu gelangen*.

Darüber hinaus aber scheint mir die Theorie in einigen Fällen zu verlangen, daß in voller Strenge der tiefste Energiezustand eines festen Körpers Entartungen aufweist und somit tatsächlich die Entropie *am absoluten Nullpunkt* einen *von Null verschiedenen Wert* annimmt.

Während die prinzipielle Frage der Entartung des untersten Energiezustandes in Teil III ausführlich behandelt wird, sei hier zunächst die erst genannte Frage der praktischen Nullpunktsentropie angeschnitten und die Problemstellung dahin formuliert, daß der theoretisch zu erwartende Wert der Entropie eines festen Körpers angegeben werden soll bei den tiefsten Temperaturen, die mit den heutigen experimentellen Mitteln der Messung zugänglich sind. (In welcher Weise dem berechneten Wert ein experimenteller Wert zum Vergleich gegenüber gestellt werden kann, wird weiter unten auseinandergesetzt.) — Voraussetzung unserer Betrachtung ist eine einwandfreie Definition der Entropie. Das Boltzmannsche Prinzip liefert uns hierfür $S = k \cdot \lg P$. — P sei nunmehr definiert** als die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten des gegebenen Zustandes des Systems. Nach dieser Definition führt unsere Fragestellung also auf die Untersuchung, wann bei der tiefsten Meßtemperatur T_u mehrfache Realisierungsmöglichkeiten eines Atom- oder Molekülzustandes innerhalb des Gesamtsystems des festen Körpers möglich sind. Das wird nach der Quantentheorie dann der Fall sein, wenn die nächst höheren Quantenzustände des einzelnen Atoms oder Moleküls so geringe Energie-

* In Umkehrung des Gedankenganges scheint es eher zweckmäßig, die Rektifizierung der Abweichungen vom Nernstschen Satze als experimentelle Bestätigungen der Quantenmechanik des festen Körpers aufzufassen.

** M. Planck, Einführung in die Theorie der Wärme, S. 189, 1930.

unterschiede ΔU gegenüber dem untersten Energiezustand aufweisen, daß $\Delta U \ll k \cdot T_u$ ist.

Für das Auftreten solcher kleinen Energiedifferenzen ΔU zwischen verschiedenen Zuständen eines Atoms oder Moleküls finden sich desto mehr Möglichkeiten, je mehr Freiheitsgrade das betrachtete System, sei es das Ganze (Gitter) oder auch seine Teile (Atome oder Moleküle) besitzen mögen. Diese Freiheitsgrade können bei Atomen und Molekülen sowohl an sich (d. h. in ihrem inneren Aufbau) vorhanden sein, zum Teil können sie erst durch die Lage und Orientierung der Atome oder Moleküle im Gitter zur Geltung kommen. Diese letzteren Freiheitsgrade machen sich immer dann bemerkbar, wenn die Atome oder Moleküle eine ausgezeichnete Richtung, also z. B. einen Elektronenimpuls besitzen, welcher sich bekanntlich in diskreter räumlicher Orientierung zu etwa vorhandenen Vorzugsrichtungen seiner Umgebung (z. B. den Gitterachsen) einzustellen sucht, wodurch im allgemeinen eine Aufhebung der sogenannten Richtungsentartung des Elektronenimpulses erfolgt. Über Beispiele solcher Art wird im 3. Kapitel ausführlich diskutiert. Bezüglich der inneren Freiheitsgrade sei hier besonders auf die Freiheitsgrade des Elektronen- und Kerndralls hingewiesen, welche die bekannte Feinstruktur hervorrufen. Da die Aufspaltungsgröße der Feinstrukturkomponenten ungekehrt proportional der Masse* zu setzen ist, so ist von den Kernfeinstrukturkomponenten eine besonders geringe Aufspaltung zu erwarten; nach der Ungleichung ($\Delta U \ll k T_u$) werden also die durch die verschiedenen Kerndralleinstellungen hervorgerufenen Energieniveaus im allgemeinen auch bei den tiefsten Temperaturen schon bei der Abzählung berücksichtigt werden müssen, während die anderen Freiheitsgraden entsprechenden Energieniveaus mit größerer Aufspaltung ΔU (wie z. B. die der Richtungsentartung) sich erst bei etwas höherer Temperatur bemerkbar machen werden und je nach der Lage von T_u in der Entropie S_u mehr oder minder stark mitgezählt werden müssen. Einen gewissen Anhaltspunkt für die Größe solcher Aufspaltungen bietet die hoch entwickelte Theorie der Molekülspektren, welche in dem reichhaltigen spektroskopischen Material eine unmittelbare Kontrolle findet. Bei der Anwendung solcher Abschätzungen auf den festen Körper ist jedoch jedesmal noch der Starkeffekt des atomaren Systems im elektrischen Felde des Gitters zu berücksichtigen, über den nur sehr mittelbare experimentelle und theoretische Anhaltspunkte vorhanden sind. Da solche Betrachtungen also zunächst

* Vgl. E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930.

nur qualitativer Art sein können, wird es im folgenden unser Ziel sein, in dem empirischen Material über die Entropie S_u eine gewisse Klassifizierung der einzelnen Fälle zu versuchen, dadurch, daß typische Beispiele herausgegriffen werden, deren Verhalten bezüglich unserer Fragestellung besonderes Interesse beanspruchen kann.

Erst in neuester Zeit ist der Versuch gemacht worden, über den Wert der Entropie S_u bei $T = T_u$ sichere experimentelle Aussagen zu gewinnen. A. Eucken* hat als erster einen Weg angegeben und beschritten, auf dem man diese Größe möglichst einwandfrei bestimmen kann. Die Bestimmung erfolgt vermittelst zweier direkt experimentell angebbarer Konstanten, der Dampfdruckkonstanten j_p (Integrationskonstante der Dampfdruckformel) und der sogenannten wahren chemischen Konstanten j_k (welche bei der Berechnung des Gleichgewichts homogener Gasreaktionen auftritt), deren Differenz die gesuchte Größe S_u/R ist (bis auf einen Summanden $\lg z^n$, wo z die Zahl der Kerndralleinstellungen eines Atoms und n die Zahl der Atome im Molekül der betrachteten Substanz ist (als Ergänzung hierzu siehe Anhang I, S. 443).

Tabelle 1.

Substanz	$\bar{j}_p$	$\bar{j}_k$	$\Delta j = \bar{j}_k - \bar{j}_p = \frac{S_u}{R} \ln z^n$	
H_2	$-3{,}68 \pm 0{,}03$	$-3{,}36$	$+0{,}32 \pm 0{,}03$	> 0
H_2O	$-1{,}935 \pm 0{,}025$	$-1{,}84$	$+0{,}095 \pm 0{,}025$	
O_2	$0{,}55 \pm 0{,}02$	$+0{,}53$	$-0{,}02 \pm 0{,}02$	~ 0
N_2	$-0{,}16 \pm 0{,}03$	$-0{,}18$	$-0{,}02 \pm 00{,}3$	
CH_4	$-1{,}97 \pm 0{,}05$	$-1{,}93$	$+0{,}04 \pm 0{,}04$	
N_2O	$+0{,}85 \pm 0{,}05$	$+0{,}70$	$-0{,}15 \pm 0{,}06$	< 0
NH_3	$-1{,}50 \pm 0{,}04$	$-1{,}65$	$-0{,}15 \pm 0{,}06$	
Br_2	$+2{,}59 \pm 0{,}10$	$+2{,}49$	$-0{,}10 \pm 0{,}10$	
Cl_2	$+1{,}66 \pm 0{,}08$	$+1{,}40$	$-0{,}26 \pm 0{,}08$	

In Tabelle 1 ist ein Auszug aus den Zusammenstellungen von Eucken gegeben, welcher sich auf die gleichatomigen Moleküle bezieht und, wie gleich zu sehen sein wird, besonderes Interesse besitzt. — Wie Eucken bereits 1924 bemerkte, ergibt sich besonders für H_2 durch Vergleich von j_p und j_k ein endlicher Wert für die praktische Nullpunktsentropie S_u, der ihm in besonders präziser Weise einen Widerspruch gegen die Forderung des Theorems: $S_0 = 0$ darzustellen schien; denn es war damals keine Erklärungsmöglichkeit vorhanden dafür, daß bei T_u gleich 10^0 abs. irgend-

* A. Eucken, Phys. ZS. **30**, 818, 1929; **31**, 361, 1930.

welche Freiheitsgrade der H_2-Moleküle (außer den Schwingungen) im festen Körper entwickelt sein könnten. In der Tat wurde mit diesem Hinweis ein wesentlicher Punkt getroffen, der erst durch die Quantenmechanik seine Aufklärung findet. Bekanntlich zeigt die Quantenmechanik, daß das Termsystem gleichatomiger Moleküle aus Teilsystemen besteht, die nicht ineinander übergehen. Solche Substanzen sind also (im allgemeinen) als Mischungen zweier Modifikationen aufzufassen, deren Entropie am absoluten Nullpunkt S_0 durch die sogenannte *Mischentropie* charakterisiert ist, also *keineswegs verschwindet* (siehe weiter unten); man sieht, daß hier in der Anwendung des Theorems eine Schwierigkeit liegt dadurch, daß man nur bei genauer Kenntnis der quantenmechanischen Termsysteme darüber entscheiden kann, ob eine betrachtete Substanz als einfaches Element oder als Mischung aufzufassen ist.

Die in Tabelle 1 untersuchten Stoffe sind geordnet in der Reihenfolge abnehmender Δj-Werte; wie man sieht, ergeben sich im wesentlichen drei Gruppen.

Bei der ersten Gruppe ist:

$$\Delta j > 0 : S_u > R \cdot \lg z^n,$$

in der zweiten Gruppe:

$$\Delta j = 0 : S_u \sim R \cdot \lg z^n \quad (\Delta j = \bar{j}_k - \bar{j}_p),$$

in der dritten Gruppe:

$$\Delta j < 0 : S_u < R \cdot \lg z^n.$$

In Worten: Bei der tiefsten Meßtemperatur T_u ist in den beiden ersten Fällen die durch die Zahl der Kerndralleinstellungen (z) hervorgerufene Mehrfachheit der Zustände in der Entropie voll zu berücksichtigen. Im ersten Falle ist die Mehrfachheit der Realisierungsmöglichkeiten durch Entwicklung weiterer Freiheitsgrade erhöht. Im dritten Falle endlich sind noch nicht alle Zustände, die sich durch die verschiedenen Kerndralleinstellungen ergeben, voll entwickelt.

Es wird zunächst auffallen, daß die Moleküle bei der Ähnlichkeit ihrer Struktur sich nicht alle wenigstens qualitativ gleich verhalten. — Bei weiterer Überlegung aber ergibt sich, daß das Hervortreten dieser drei Gruppen einen tieferen Sinn besitzt, der aus der Termstruktur dieser Moleküle hervorgeht. Diese drei Gruppen in Tabelle 1 werden sich ableiten lassen als drei Fälle von verschieden starker Wechselwirkung der Moleküle im Gitter.

Um dies zu erkennen, sei jetzt die Termstruktur dieser Moleküle näher betrachtet, besonders auf Anzahl und Gewicht ihrer Freiheitsgrade

hin. Bekanntlich zeigt die Quantenmechanik, daß alle gleichatomigen Moleküle zwei oder mehr Termsysteme besitzen, die nicht miteinander kombinieren; daß die Substanzen solcher Molekeln also alle als Mischungen aufzufassen sind. Im folgenden werden zunächst zweiatomige Molekeln besprochen, um komplizierte Einzelheiten der Termtheorie zu umgehen; die Betrachtungen gelten aber ganz allgemein. Die Quantentheorie lehrt: Die zweiatomigen Moleküle der genannten Sorte besitzen zwei Termsysteme, die Para- und die Orthomoleküle, die durch die Symmetrie und die Multiplizität oder das Gewicht ihrer Kerndrallanordnung charakterisiert sind; die Terme der Paramoleküle haben das Gewicht $z(z-1)/2$ und sind kernantisymmetrisch; die Terme der Orthomoleküle haben das Gewicht $z(z+1)/2$ und sind kernsymmetrisch; entsprechend der Zahl ihrer Realisierungsmöglichkeiten verhält sich die Anzahl der Paramoleküle zur Anzahl der Orthomoleküle in einem solchen Gemisch wie die Gewichte der entsprechenden Kerndrallanordnungen. Außer dem Kerndrallfreiheitsgrad besitzen alle Moleküle die Freiheitsgrade der Elektronenanordnung und der Rotation. Die Elektronenanordnung ist nach London-Heitler* immer kernsymmetrisch und einfach; jeder Rotationszustand (p) besitzt das Gewicht $(2p+1)$ wegen der Richtungsentartung des Rotations-Impulsvektors p. Wegen des Pauliprinzips, das gewisse an sich mögliche Terme ausschließt, treten die Paramoleküle nur in Verbindung mit geraden, die Orthomoleküle nur in Verbindung mit ungeraden Rotationsquanten auf. Dies alles macht sich bemerkbar in dem Gewicht oder der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Zustandes, die für die Berechnung der Entropie notwendig ist.

Fig. 1.

Während die Verhältnisse beim Gas theoretisch vollständig klar lagen, ist das Verhalten des Kondensats, des festen Körpers eines solchen Gemisches, erst durch die Experimente von Bonhoeffer** und Eucken** vollständig geklärt worden. Die Tatsache nämlich, daß beim H_2 die Sublimationswärmen des festen Para- (S_1) und des festen Orthowasserstoffs (S_2) innerhalb 1% sich als gleich erwiesen haben, zeigt durch einen thermodynamischen Kreisprozeß, daß auch im festen Körper die Orthomoleküle mit *einem* Rotationsquant rotieren müssen (s. Fig. 1). Ebenso läßt sich zeigen,

* W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

** K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 113, 1929; A. Eucken u. K. Hiller, ebenda (B) **4**, 142, 1929; K. Clusius, ebenda (B) **4**, 1, 1929.

daß das Mischungsverhältnis der beiden Gase auch im Kondensat dasselbe bleibt. Der feste Wasserstoff besteht also aus einem Gitter, in dessen Gitterpunkten die Ortho- und die Paramoleküle im Verhältnis 3 : 1 unregelmäßig angeordnet sind. Während die Paramoleküle nur den Freiheitsgrad der Elektronenanordnung und der Kerndralle haben, sind die Orthomoleküle außerdem Rotatoren mit $p = 1$.

Nach dem oben Gesagten ist zur Berechnung der Entropie S_u des Kondensats die Nullpunktsentropie einer Mischung anzusetzen, welche in der neuen Statistik dieselbe Form behält wie in der alten (vgl. Kap. II):

$$S_u = R\{c_1 \lg g_1 + c_2 \lg g_2 - c_1 \lg c_1 - c_2 \lg c_2\}. \tag{1}$$

Hier bedeuten g_i die Gewichte der Para- bzw. Orthomoleküle bei $T = T_u$, c_i die entsprechenden Konzentrationen oder Bruchteile der Gesamtheit; die beiden letzten Glieder stellen die bemerkenswerte Mischentropie dar. — Die Konzentration c_i, mit der jede der beiden Molekülsorten auftritt, ergibt sich aus der Zahl der Realisierungsmöglichkeiten ihrer Kerndrallanordnung; diese ist für ein *einzelnes* System $z(z \mp 1)/2$; für beide Systeme zusammen gleich z^2. Der Quotient ergibt die Konzentration

$$c_i = \frac{z(z \mp 1)}{2 \cdot z_i} = \frac{1}{2} \mp \frac{1}{2z}. \tag{2}$$

Ferner setzt sich das Gesamtgewicht des Moleküls aus den Gewichten der einzelnen Freiheitsgrade folgendermaßen zusammen:

$$g^i = g^i_{\mathrm{Rot}} \cdot g^i_{d\,r} \cdot g^i_{\mathrm{El}}. \tag{3}$$

Hier ist $g^i_{\mathrm{Rot}} = 2p + 1$ wegen der Richtungsentartung des Rotationsimpulses p; in der Nähe des absoluten Nullpunktes befinden sich alle Paramoleküle im Zustande $p = 0$, alle Orthomoleküle im Zustande $p = 1$; daher ist $g^{\mathrm{par}}_{\mathrm{Rot}} = 1$, $g^{\mathrm{orth}}_{\mathrm{Rot}} = 3$.

Wie schon erwähnt, ist $g^{\mathrm{par}}_{dr} = \frac{z(z-1)}{2}$; $g^{\mathrm{orth}}_{dr} = \frac{z(z+1)}{2}$. Ferner $g^i_{\mathrm{El}} = 1$. Wie man sieht, zeigen die Terme der Moleküle infolge der verschiedenen Richtmöglichkeiten des Rotationsimpulses und der Einstellmöglichkeiten der beiden Kerndralle *Entartungen*, die bei starker Wechselwirkung zwischen den Molekülen mehr oder weniger aufspalten werden. Es wird nunmehr naheliegen, anzunehmen, daß die drei Gruppen von Molekülen in Tabelle 1 charakterisiert sein werden durch drei verschieden starke Aufspaltungen der Termentartungen, entsprechend drei verschiedenen Größenordnungen von Gitterkräften. Durch die drei verschiedenen Größen der Termaufspaltung ΔU wird bei gegebenem T_u die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten eines Molekülzustandes und somit

die Entropie S_u drei verschiedene Werte annehmen. Dies sei nunmehr im einzelnen auseinandergesetzt.

Man beachte folgende drei Fälle:

Im ersten Falle seien die Wechselwirkungskräfte der Moleküle im Gitter, d. h. die Gitterkräfte so klein, daß sowohl die Richtungsentartung der rotierenden Orthomoleküle wie auch die Entartung der Kerndrallanordnungen praktisch bestehen bleibt (Fall H_2).

Im zweiten Falle mögen die Gitterkräfte die Richtungsentartung des Rotationsimpulses bereits stark aufgespalten haben, während die Kerndrallentartung noch zurückbleibt (Fall N_2).

Im dritten Falle endlich seien die Gitterkräfte so stark, daß sie sowohl die Richtungsentartung der Rotation als auch im gewissen Sinne die Kerndrallentartung aufgespalten haben. Diese Art der Wechselwirkung bedarf noch einer besonderen Erklärung (siehe Anhang II, S. 445).

Die drei Fälle seien nun näher ins Auge gefaßt, und durch Einsetzen der Gewichte die Nullpunktsentropie des Kondensats quantitativ bestimmt.

Unter Benutzung der Formel (1) ergibt sich für die Entropie:

$$S_u = R\left\{\frac{z(z-1)}{2z^2}\left(\log g_{dr}^{par}\cdot g_{Rot}^{par} - \log\frac{z(z-1)}{2z^2}\right)\right.$$
$$\left. + \frac{z(z+1)}{2z^2}\left(\log g_{dr}^{orth}\cdot g_{Rot}^{orth} - \log\frac{z(z+1)}{2z^2}\right)\right\}. \qquad (4)$$

Im *ersten* Falle ist:

$$g_{dr}^{k} = \frac{z(z-1)}{2}, \quad g_{Rot}^{p} = 1,$$
$$g_{dr}^{or} = \frac{z(z+1)}{2}, \quad g_{Rot}^{or} = 3,$$

und hiermit:

$$S_u^{(1)} = R\left\{(\log z^2) + \frac{z(z+1)}{2z^2}(\log 3)\right\} \text{ oder: } (S_u - R\ln z^2) > 0. \qquad (4a)$$

Im Falle des Wasserstoffs sind die Kerne Protonen, also $z = 2$; hiermit ergibt sich:

$$S_u - R\cdot\ln z^2 = R\cdot\tfrac{3}{4}\log 3 = R\cdot 0{,}36,$$

in voller Übereinstimmung mit dem von Eucken gefundenen Wert*.

Im zweiten Falle ist:

$$g_{dr}^{p} = \frac{z(z-1)}{2}, \quad g_{Rot}^{p} = 1,$$
$$g_{dr}^{or} = \frac{z(z+1)}{2}, \quad g_{Rot}^{or} = 1.$$

* Siehe hierzu auch die Versuche von F. Simon (S. 12).

und hiermit

$$S_u^{(2)} = R\{\ln z^2\} \text{ oder } (S_u - R \cdot \ln z^2) = 0, \qquad (4\,b)$$

ein Resultat, welches auf den Fall des Stickstoffs* anwendbar ist.

Im dritten Falle ist

$$g_{dr}^{p} = 1, \quad g_{\text{Rot}}^{p} = 1,$$
$$g_{dr}^{or} = 1, \quad g_{\text{Rot}}^{or} = 1,$$

und hiermit

$$S_u^{(3)} = R\left\{\frac{z(z-1)}{2z^2}\log\frac{2z^2}{z(z-1)} + \frac{z(z+1)}{2z^2}\log\frac{2z^2}{z(z+1)}\right\}$$

$$\text{oder } (S_u - R\ln z^2) < 0, \qquad (4\,c)$$

ein Resultat, welches auf den Fall von Cl_2, Br_2 anwendbar ist. Die obige Klassifikation besitzt auch dann noch Gültigkeit, wenn an die Stelle der zweiatomigen mehratomige Moleküle mit gleichen Atomen treten. Die Zahl der nicht kombinierenden Termsysteme erhöht sich; bezüglich des Rotationsfreiheitsgrades (der wiederum auch im Kondensat auftreten muß) werden die Molekeln als Kreisel betrachtet, wobei wiederum eine $(2p+1)$-fache Richtungsentartung des Rotationsimpulsvektors auftritt; auch die Kerndrallgewichte lassen sich analog angeben. Das Resultat besteht darin, daß die Entropie S_u sich im ersten und dritten Falle etwas größer ergibt, während im zweiten Falle auch hier $S_u = R \cdot \lg z^n$ wird.

Natürlich sind zwischen den Fällen 1, 2, 3 vom theoretischen Standpunkt aus auch sämtliche Zwischenstufen möglich; die beiden Entartungen brauchen nicht ganz, sondern können nur teilweise aufgespalten werden. Daher scheint einer Einordnung des empirischen Materials unter dem Gesichtspunkt der drei Fälle keine Schwierigkeit entgegenzustehen**.

Es bleibt noch übrig nachzuprüfen, ob die Größenordnung der drei verschiedenen Gitterkräfte, die die verschiedenen Nullpunktsentropien hervorrufen, auch wirklich im angegebenen Größenverhältnis steht. Als Kriterium für die Größen der Gitterkräfte können am leichtesten die

---

* Diese Resultate für die Entropie S_u wurden abgeleitet für den Fall, daß die Kerne der Fermistatistik gehorchen; sie gelten aber auch für den Fall der Bosestatistik.

** O_2 hat kugelsymmetrische Kerne ohne Spin und besitzt daher nur ein Termsystem; hier ergibt sich das Resultat in Tabelle 1 auf direktem Wege.

Sublimationswärmen benutzt werden. Hierfür ergibt sich z. B. (siehe Landolt-Börnstein):

	Schmelzwärme cal	Sublimationswärme cal
1. Fall: H_2	28	230
2. Fall: N_2	170	1360
3. Fall: Cl_2	1615	5000

Diese Angaben scheinen unsere Vermutung zu bestätigen.

In diesem Sinne sprechen auch Versuche von F. Simon*, welcher in neuester Zeit Messungen der spezifischen Wärme des festen Wasserstoffs bis zu 2^0 abs. ausgeführt hat; diese Messungen zeigen durch den Verlauf der spezifischen Wärme genau, wie sich mit abnehmender Temperatur (zwischen 7 bis 2^0 abs.) die kleine Aufspaltung der dreifachen Richtungsentartung der rotierenden Orthomoleküle immer deutlicher bemerkbar macht. Nach diesen Angaben kann man sagen, daß bei $T_u = 2^0$ abs. bei festem Wasserstoff schon nicht mehr alle drei zur Rotation $p = 1$ gehörigen Energiezustände realisiert sein werden, sondern für die Mehrzahl der Moleküle nur noch zwei oder einer dieser Zustände in Betracht kommen. Daher ist bei $T_u = 2^0$ abs. dann der Wasserstoff schon zwischen Fall 1 und 2 einzuordnen. Zum Schluß sei nochmals auf folgende Tatsache hingewiesen: Selbst wenn die Messungen bis zu so tiefen Temperaturen ausgedehnt werden könnten, daß bei T_u nicht nur die Richtungsentartung, sondern auch die Kerndrallentartung als aufgehoben zu betrachten ist und nur *ein* unterster Term in S_u mitzuzählen ist, so bleibt immer noch der Wert der *Mischentropie* übrig, solange die Termsysteme nicht zum Kombinieren gebracht werden. Speziell beim Wasserstoff, wo das quantentheoretische Modell wegen der guten Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem S_u-Wert: $R \cdot 0{,}36$ sicher als richtig zu betrachten ist, ergibt die extrapolatorische Aussage des Modells

$$S_0^{(H_2)} = R \cdot \{\tfrac{1}{4} \log 4 + \tfrac{3}{4} \log \tfrac{4}{3}\} \sim R \log 1{,}75.$$

Die Entropie ist bei gewöhnlichem festen Wasserstoff (wie bei allen diesen gleichatomigen Molekülen) auch am *Nullpunkt selbst* von 0 verschieden**.

---

* F. Simon, M. Mendelsohn u. M. Ruhemann, Die Naturwissensch. **18**, 34, 1930.

** Die Frage, ob am absoluten Nullpunkt der gewöhnliche Wasserstoff als Normalfall oder als metastabiler Gleichgewichtszustand anzusehen ist, bildet die auf S. 434 und 437 erwähnte praktische Schwierigkeit.

Anhang 1 zu S. 436.

Die Methode, die von Eucken† angewandt wurde, um aus den Messungen den Wert von S_u zu bestimmen, beruht auf folgendem Gedankengang:

Die Integrationskonstante j_p der Dampfdruckformel

$$R \log p = -\frac{l_0}{T} + C_p \cdot \log T + \Phi_s - \Phi_{\text{cond}} + j_p \tag{5}$$

(l_0 Verdampfungswärme bei $T = 0$; C_p von der Temperatur unabhängiger Anteil der Molwärme des Dampfes;

$$\Phi_s = \int_0^T \frac{d\,T}{T^2} \int_0^T C_s\, d\,T,$$

wo C_s die sogenannte Schwingungswärme des Dampfes ist;

$$\Phi_{\text{cond}} = \int_0^T \frac{d\,T}{T^2} \int_0^T C_{\text{cond}}\, d\,T),$$

gehorcht bekanntlich der Relation:

$$j_p = \frac{S^* - S_0^{(f)} - C_p}{R}, \tag{6}$$

wo S^* die Entropiekonstante des Dampfes, $S_0^{(f)}$ die Nullpunktsentropie des Kondensats ist. Ferner gibt es eine Konstante j_k, die sogenannte wahre chemische Konstante, die bei der Berechnung des Gleichgewichts homogener Gasreaktionen auftritt und die definiert ist durch die Gleichungen:

$$R \cdot \log K_p = -\frac{q_0'}{T} + {}^*\!\sum C_p \cdot \log T + {}^*\!\sum \Phi_s + J_k \tag{7}$$

und

$$J = {}^*\!\sum j_k. \tag{7a}$$

(q_0' Wärmetönung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt; die Bezeichnung ${}^*\Sigma$ soll andeuten, daß die Einzelgrößen für die beteiligten Gase auf der linken Seite der Reaktionsgleichung mit positivem, die auf der rechten Seite mit negativem Vorzeichen einzusetzen sind.)

j_k gehorcht bekanntlich der Relation:

$$j_k = \frac{S^* - C_p}{R}. \tag{8}$$

j_p und mittelbar auch j_k sind aus Gleichung (5) und (7) vermittelst der Messungen der spezifischen Wärme zu bestimmen; ihre Differenz

$$j_k - j_p \tag{9}$$

ist gleich dem gesuchten $S_0^{(f)}/R$.

† A. Eucken, Phys. ZS. **30**, 818, 1929.

Jedoch ist noch folgende Komplikation zu beachten:

Bei der Ableitung der Gleichungen (6) und (8) wird vorausgesetzt, daß es möglich ist, die Messungen der spezifischen Wärme des Gases und des Kondensates einwandfrei bis $T = 0$ zu extrapolieren; nur dann sind die aus (5) und (7, 7a) ausgewerteten j_p und j_k auch wirklich die in (6) und (8) definierten Größen. Für die spezifische Wärme des Gases wird der Äquipartitionswert $C_p = \frac{5}{2} R$ bis $T = 0$ angenommen. Diese letztere Annahme, welche der Gasentartung keine Rechnung trägt, führt zum Auftreten der Entropiekonstanten S^*; da diese Größe aber bei der Differenzbildung $(j_k - j_p)$ wieder herausfällt, kann durch diese Extrapolation beim Gas kein Fehler im Wert von $S_0^{(p)}$ entstehen. Deswegen ist diese Annahme auch von Eucken einfachheitshalber beibehalten worden. — Die Messungen der spezifischen Wärme beim festen Körper sind in den Euckenschen Untersuchungen unterhalb T_u nach dem Debyeschen T^3-Gesetz extrapoliert. Diese Extrapolation entspricht den Tatsachen, wenn im festen Körper von $T = 0$ bis $T = T_u$ nur Schwingungsfreiheitsgrade entwickelt sind; sowie aber weitere Freiheitsgrade (wie z. B. Rotation und Kerndralle) berücksichtigt werden müssen, ist die Extrapolation der spezifischen Wärme erheblich komplizierter, worauf Schottky zuerst hingewiesen hat. Um dieses komplizierte Verfahren zu vermeiden, ist die Extrapolation nach dem T^3-Gesetz von Eucken beibehalten worden; diese vereinfachte Extrapolation hat zur Folge, daß die auf diese Art ausgewerteten j_p-Werte nicht mehr die durch (6) definierten Größen sind, sondern durch die Gleichung:

$$\bar{j}_p = \frac{S^* - S_u - C_p}{R} \tag{10}$$

definiert werden müssen, wo S_u die Entropie des Kondensats bei $T = T_u$ abzüglich des Schwingungsanteils ist. Die so definierten $\bar{j}_p$-Werte sind in Tabelle 1 eingetragen.

j_k kann durch eine statistische Betrachtung hergeleitet werden. Das Resultat der Rechnung kann durch Gleichung (7a) mit dem experimentell bestimmbaren Wert $J_k = {}^*\Sigma j_k$ verglichen werden. Doch ist hierbei zu beachten, daß das durch die statistische Rechnung ermittelte j_k um das Kerndrallgewicht $\ln z^n$ größer ist als das, welches aus (7a) *unmittelbar* hervorgeht. Dies macht sich bei homogenen Gasgleichgewichten deswegen nicht bemerkbar, weil das Glied $\ln z^n$ auf beiden Seiten der Rekationsgleichung auftritt und sich deswegen wieder heraushebt. — So

kommt es, daß das in Tabelle 1 eingetragene $\bar{j}_k$ definiert ist durch $\bar{j}_k = j_k - \ln z^n$. Auf diese Weise ergibt sich anstatt (9): $(\bar{j}_k - \bar{j}_p) = \dfrac{S_u - R \ln z^n}{R}$, wie behauptet.

Anhang II zu S. 440.

Zur Erklärung der Gitterkräfte im dritten Falle bedarf es noch folgenden Hinweises. Eine Aufspaltung der Richtungsentartung eines rotierenden Moleküls erscheint bei der Feldstärke von Gitterkräften durchaus plausibel. Hingegen muß eine Aufspaltung der Kerndrallmultiplizität zunächst verwunderlich erscheinen, da sich zwischen den Kerndrallen nur Kräfte magnetischer Natur bemerkbar machen, deren Wirksamkeit bei Gasmolekülen bisher nicht beobachtet ist. Die Erklärung ergibt sich so: Im dritten Falle, in dem die Aufspaltung der Kerndrallentartung vorausgesetzt wird, ist die Wechselwirkung zwischen den Molekülen so groß, daß es nicht mehr statthaft ist, die Moleküle im Gitter als einzelne Individuen zu betrachten. Bei steigender Wechselwirkung kann nicht mehr dem einzelnen Molekül, sondern nur noch dem Gitter als Ganzem ein Zustand zugeschrieben werden. Es sind also in diesem Falle sinngemäß die Zustände oder Eigenfunktionen des ganzen Gitters zu betrachten. Die Gesamteigenfunktion des Gitters setzt sich (produktweise) zusammen aus der Eigenfunktion der Elektronen, der Eigenfunktion der Kerndralle und der Eigenfunktion der Schwingungen der Moleküle (als starre Gebilde) gegeneinander. Die Eigenfunktion der Elektronen im Gitter ist ein für allemal vorgegeben und von gegebenem Kernsymmetriecharakter. Wegen des Pauliprinzips, das Antisymmetrie der Gesamteigenfunktion auch in den Kernen verlangt, treten die verschiedenen Eigenfunktionen der Kerndralle immer nur in Verbindung mit den reziproken Eigenfunktionen der Schwingungen auf. Da diese letzteren aber einen merkbaren Energieunterschied zeigen, liegen auch die zugehörigen Kerndrallanordnungen über ein merkbares Energieintervall zerstreut. Dies bedeutet, daß bei tiefer Temperatur, wie $T = T_u$ noch nicht sämtliche Kerndrallanordnungen realisiert sein werden.

Zur Frage der Nullpunktsentropie des festen Körpers vom Standpunkt der Quantenstatistik. II.

Die Formeln für die Entropie des festen Körpers in der Fermistatistik.

Von **H. Ludloff** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1931.)

Es werden die Formeln für Entropie und Verteilungsgesetz nach der Fermistatistik abgeleitet für einige Modelle des festen Körpers, bei denen über die Wechselwirkung zwischen den Teilchen verschiedene Annahmen gemacht werden.

Der im Vorhergehenden durchgeführte Vergleich der theoretischen Erwartungen mit dem Material der Euckenschen Messungen legt eine Formel für die Nullpunktsentropie des festen Körpers ($S = R \cdot \lg g \ldots$ usw.) zugrunde, die nach den Boltzmann-Planckschen Methoden der klassischen Statistik hergeleitet ist. Hierbei wird die Boltzmann-Planck-sche Normierung der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit zugrunde gelegt, welche bei Annahme der klassischen Statistik als die natürlich gegebene erscheint. Wird diese selbe Normierung aber bei der Berechnung der Entropie eines Gases zugrunde gelegt, so ergibt sich zunächst in bekannter Weise eine Schwierigkeit, welche in dem unerwünschten Auftreten eines Faktors $n!$ in der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit besteht; eine Schwierigkeit, die durch die klassische Statistik niemals restlos erledigt worden ist*. Sodann aber führt die Boltzmann-Planck-sche Zählweise auch nach Beseitigung des Faktors $n!$ zu einem Wert für die Entropie der Gase, der bei tiefen Temperaturen mit der Allgemeingültigkeit des Nernstschen Theorems im Widerspruch steht**. Wenn dies nach dem hier vertretenen Standpunkt kein notwendiger Grund gegen die Boltzmann-Planckschе Normierung ist, so gibt es auf anderen Gebieten der Physik (Spektroskopie, Strahlungstheorie) zwingendere Beweise, daß für die Elektronen, Protonen usw. eine statistische Zählweise anzuwenden ist, die die a priori-Wahrscheinlichkeit eines Zustandes in anderer Weise festlegt als die Boltzmann-Planckschе; dies ist die Zählweise der Fermistatistik***. Nach dieser Erkenntnis ist also grund-

* Siehe hierzu Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik. Bd. III, S. 619.

** A. Einstein, Berl. Ber. 1925, S. 7.

*** Die Bosestatistik kommt für Systeme, wie sie im folgenden betrachtet werden, nicht in Frage.

sätzlich zu fordern, daß alle Berechnungen der Entropie von Systemen, die aus Elektronen aufgebaut sind, mit der Fermistatistik durchgeführt werden müssen. Wie bereits von Fermi* selbst und anderen gezeigt ist, führt die Berechnung der Entropie eines Gases nach seiner Statistik zu Resultaten, die sowohl zwangsläufig den lästigen Faktor $n!$ beseitigen als auch die Gültigkeit des Nernstschen Theorems für Gase unangetastet lassen und endlich für hohe Temperaturen die sogenannte Entropiekonstante liefern; hierbei ergibt sich, daß hier das Verteilungsgesetz der Fermistatistik nicht mehr das Boltzmannsche ist. — Andererseits ist noch *nicht* diskutiert worden die Frage, ob die Fermistatistik für den *festen Körper* das Boltzmann-Planckschе Resultat der Nullpunktsentropie $S = R \cdot \lg g$ beibehält, und im Zusammenhang damit die Frage, welches *Verteilungsgesetz* sich in *diesem* Falle ergibt. Diese Lücke soll hier ausgefüllt werden (§ 1). In Verallgemeinerung dieser Fragestellung wird die Form des Verteilungsgesetzes der Fermistatistik untersucht an Modellen, die einen gewissen Übergang zwischen den Extremfällen des Gases und des festen Körpers darstellen (§ 2).

§ 1. Die Entropie des festen Körpers in der neuen Statistik. Die Voraussetzung für unsere Betrachtungen ist eine einwandfreie Definition der Entropie. Das Boltzmannsche Prinzip liefert die Beziehung: $S = k \,.\, \lg P$. P sei wiederum definiert als die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten des betrachteten Energiezustandes des Systems, wobei die Realisierungsmöglichkeiten nach der Fermistatistik abgezählt werden müssen. Bekanntlich bestehen die charakteristischen Merkmale der Fermistatistik darin, daß bei einer gegebenen Verteilung der Elektronen auf die Zellen des Phasenraumes

1. die Elektronen nicht individualisiert werden dürfen,
2. die Zellen nur 0fach oder 1fach besetzt werden dürfen.

Diesen beiden Forderungen der Statistik soll im folgenden ein für allemal genügt sein. — Hingegen bedarf es noch der genaueren Überlegung, wie beim einzelnen Modell (des Gases oder des festen Körpers) die Zelleneinteilung des Phasenraumes zu wählen ist. Der Übersicht halber mag in üblicher Weise der den Elektronen zur Verfügung stehende Phasenraum eingeteilt werden, in Elementargebiete ν, welche jeweils zu einer vorgegebenen Energie ε_ν des Elektrons bzw. dem Energieintervall $\varepsilon_\nu \ldots \varepsilon_\nu + d\varepsilon_\nu$ gehören. Die Anzahl der Quantenzustände oder Zellen, welche zu einem Elementargebiet $\varepsilon_\nu \ldots \varepsilon_\nu + d\varepsilon_\nu$ gehören, hängt nun naturgemäß

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926.

von den charakteristischen Eigenschaften des Modells ab, die in zweckmäßiger Weise in Rechnung gesetzt werden müssen. Dabei wird man gezwungen, gewisse Idealfälle zu betrachten, da im allgemeinen bei Berücksichtigung sämtlicher Wechselwirkungsenergien kaum noch der Begriff der Zuordnung eines Elektrons zu einer bestimmten Zelle beibehalten werden kann.

Bekannt ist der Idealfall des Gases, bei dem die Elektronen lediglich charakterisiert sind durch ihre Impulszellen*; von einer Wechselwirkung der Elektronen kann hier abgesehen werden. Dann ist die Anzahl der Zellen z_ν, welche zu dem Elementargebiet $\varepsilon_\nu \ldots \varepsilon_\nu + \Delta\varepsilon_\nu$ gehören, bekanntlich gegeben durch

$$z_\nu = (2\pi)\frac{V}{h^3}(2m)^{3/2}\varepsilon_\nu^{1/2}\,d\varepsilon_\nu^{**}. \tag{1}$$

Die Anzahl der Zellen im Elementargebiet hängt also von der ihnen zugeordneten Energie ab in einer Weise, wie es die unten stehende Fig. 1 andeutet.

Im geraden Gegensatz hierzu steht der Idealfall des festen Körpers. Im einfachsten Falle mögen auf N Gitterpunkte N Atome verteilt sein,

Fig. 1.

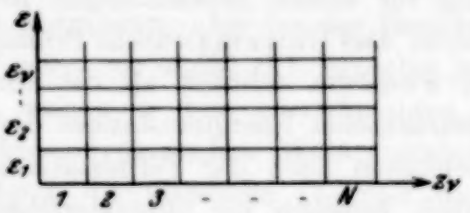


Fig. 2.

die nur je ein Valenzelektron besitzen; diese Elektronen allein sind Gegenstand der Verteilung, da die in abgeschlossenen Schalen befindlichen Elektronen an ihre Zellen festgebunden sind. Die N Valenzelektronen (und damit die N Atome) mögen einer gewissen Anzahl ν von Energiezuständen fähig sein, deren Anzahl und Energiedifferenz pro Atom nicht allzu groß sein wird, da sonst die Energie des Gitters die Sublimationswärme übersteigen würde. Als Ausgangspunkt einer Einteilung des Phasenraumes beim festen Körper werden also entsprechend den N Gitter-

* Auch kann hier eine etwa örtlich definierte Zelle des Elektrons nicht eingeführt werden, da der Ort des Elektrons gänzlich unbestimmt ist, sowie der Impuls genau bekannt ist nach Vorstellungen der Quantenmechanik, die denen der neuen Statistik ganz analog und wesensverwandt sind. Die Elektronen werden bezüglich der örtlichen Lage hier als *ein* System aufgefaßt.

** Hier ist m die Masse des Elektrons, V das den Elektronen zur Verfügung stehende Volumen, h die Planecksche Konstante.

punkten (Atomresten) N örtlich verschiedene Zellensysteme gewählt, deren jedes eine gewisse Anzahl ν von Zellen besitzt. Es bestehen hier also alle Elementargebiete aus der gleichen Anzahl von N Zellen (siehe hierzu die vorstehende Fig. 2). — Eine Verallgemeinerung des Modells besteht darin, daß die einzelnen Energiezustände ε_ν der Elektronen oder Atome und damit auch die Elementargebiete Entartungen aufweisen können, d. h. daß also im Elementargebiet ν statt *eines* horizontalen Streifens g_ν horizontale Streifen liegen können, wie es in Fig. 2a angedeutet ist. — Schließlich kann man das Modell eines festen Körpers betrachten, das eine gegebene Mischung von zwei Substanzen ist, wie z. B. der in Teil I betrachtete Wasserstoff. Ein solches Modell (siehe Fig. 2b), welches wiederum N örtlich verschiedene Zellensysteme besitzen mag, besteht aus zwei verschiedenen Gebieten (A, B), von denen das eine eine vorgegebene Zahl N_1, das andere N_2 Vertikalstreifen besitzen mag. Sowohl (A) als auch (B) besitzen ν Elementargebiete, welche alle N_1 bzw. N_2 Zellen

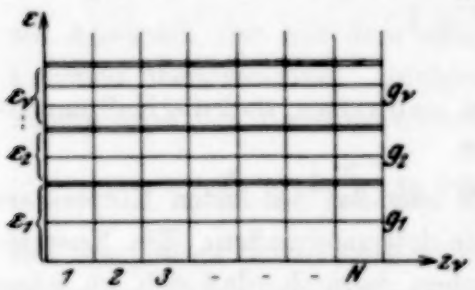


Fig. 2a.

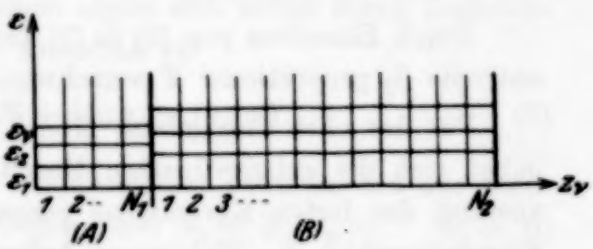


Fig. 2b.

haben werden, deren Höhe aber in (A) und (B) verschieden sein kann (siehe Fig. 2b). — Bezüglich der gegenseitigen Wechselwirkung der Elektronen wird in dem meist behandelten Fall (Planck*, Heisenberg**) des festen Körpers die Annahme gemacht, daß sie außerordentlich stark ist, wenn sich zwei Elektronen in demselben Atom (demselben Vertikalstreifen) befinden, daß sie aber zu vernachlässigen ist, wenn die einzelnen Elektronen, wie ausgangs, sich in verschiedenen Atomen (verschiedenen Vertikalstreifen) befinden. Diese Annahme hat zur Folge, daß die mehrfach besetzten Vertikalstreifen bei einer Verteilung sehr unwahrscheinlich sind und praktisch verschwinden; daher kommt in diesem Modell zu der statistischen Forderung der 0fachen und 1fachen Zellenbesetzung noch hinzu die energetische Forderung, daß jeder *Vertikalstreifen* nur von einem Elektron besetzt sein darf. — Natürlich ist die obige Annahme

* M. Planck, Einführung in die Theorie der Wärme, § 147, 1930.
** W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.

bezüglich der Elektronenwechselwirkung ein Extremfall, dem andere Möglichkeiten gegenüberstehen, wie sie z. B. in § 2 diskutiert werden.

Nachdem so die Zählweise der Statistik und die Zelleneinteilung des Phasenraumes festgelegt sind, kann die Entropie und das Verteilungsgesetz der Elektronen ohne weiteres angegeben werden. — Für den Fall des Gases erhält man die bekannten Resultate für die Entropie:

$$S = k \sum_{\nu} \{(n_\nu - z_\nu) \lg (z_\nu - n_\nu) - n_\nu \log n_\nu + z_\nu \lg z_\nu\}, \tag{2}$$

wo z_ν den Wert (1) besitzt und n_ν die Zahl der Elektronen im ν-ten Elementargebiet ist.

Das Maximum der Entropie liefert in der üblichen Schlußweise die Zahl der Elektronen im Gleichgewichtszustand:

$$n_\nu = \frac{z_\nu}{C \cdot e^{\frac{\varepsilon_\nu}{kT}} + 1}, \tag{3}$$

wo C nur von T abhängt.

Durch Einsetzen von (3) in (2) kann man zeigen, daß die Nullpunktsentropie S_0 proportional T verschwindet.

Für das oben angegebene Modell (2 oder 2a) des festen Körpers ergeben sich die entsprechenden Resultate folgendermaßen: Ein Energiezustand des festen Körpers sei vorgegeben dadurch, daß sich im ν-ten Elementargebiet n_ν Elektronen befinden. Die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten dieses Zustandes ist die Zahl der Verteilungen von n_ν Elektronen auf die z_ν Zellen (bzw. z_ν Vertikalstreifen) des ν-ten Elementargebietes, wobei die Elektronen nicht als individualisiert zu betrachten sind. Diese Anzahl beträgt bekanntlich im Modell 2:

$$\mathfrak{P} = \prod_{\nu} \binom{z_\nu}{n_\nu} \tag{4}$$

und allgemeiner im Modell 2a:

$$\mathfrak{P} = \prod_{\nu} \binom{z_\nu}{n_\nu} g_\nu^{n_\nu}.$$

Diese Beziehung enthält noch nichts von der charakteristischen Zelleneinteilung des festen Körpers, solange der Wert von z_ν noch nicht angegeben ist. Betrachten wir Fig. 2 oder 2a, so ist der Wert von $z_1 = N$; für $\nu > 1$ aber sind die z_ν nicht mehr, wie man vermuten könnte, gleich N anzunehmen, sondern in diesem Modell werden sie eingeschränkt durch die energetische Forderung, daß nur ein Elektron sich in einem Vertikalstreifen befinden

darf. Auf diese Weise wird $z_\nu = N - \sum_1^{\nu-1} n_\mu$. Hierdurch ergibt sich:

Allgemein für Modell 2a:

$$\mathfrak{W} = \frac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!} \cdot g_1^{n_1} \cdot \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \cdot g_2^{n_2} \cdots \frac{\left(N - \sum_1^{\nu-1} n_\mu\right)!}{n_\nu!\left(N - \sum_1^{\nu} n_\mu\right)!} \cdot g_\nu^{n_\nu}. \quad (5)$$

Wie man sieht, heben sich in diesem Modell charakteristischerweise immer die entsprechenden Faktoren $N - \sum_1^{\nu-1} n_\mu$ im Zähler und Nenner heraus, und es bleibt nur:

$$\mathfrak{W} = \frac{N!}{n_1!\,n_2! \ldots n_\nu! \ldots} \cdot g_1^{n_1} \cdot g_2^{n_2} \ldots g_\nu^{n_\nu} \ldots, \quad (6)$$

ein Ausdruck, der mit dem entsprechenden der Boltzmannstatistik vollkommen übereinstimmt. Infolgedessen ergibt sich weiter durch Logarithmieren auch der Boltzmannsche Ausdruck für

$$S = k \sum_\nu n_\nu (\log N + \log g_\nu - \log n_\nu). \quad (7)$$

Der energetisch tiefste Zustand ist charakterisiert dadurch, daß alle Elektronen im ersten Elementargebiet liegen, also $n_1 = N$, $n_2 = \ldots n_\nu = 0$; hierdurch wird, wie bekannt:

$$S_0 = k \cdot N \cdot \log g_1. \quad (8)$$

Ebenso ergibt sich auch hier in bekannter Weise für das Extremum der Entropie S das Verteilungsgesetz:

$$n_\nu = N \cdot \frac{g_\nu \cdot e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{kT}}}{\sum_\nu g_\nu \cdot e^{-\frac{\varepsilon_\nu}{kT}}}. \quad (9)$$

In genau analoger Weise ergibt sich an Hand der Fig. 2b für einen festen Körper, der eine Mischung (N_1, N_2) von zwei Substanzen darstellt, für die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten P:

$$\mathfrak{W} = \frac{N!}{n_1'!\,n_2'! \ldots n_\nu'! \cdot n_1''! \cdot n_3''! \ldots n_\nu''!}, \quad (10)$$

wo die n_ν' sich auf die eine, die n_ν'' auf die andere Komponente der Mischung beziehen. Wobei sich wieder der analoge Faktor in Zähler und Nenner

heraushebt. Damit ist die Entropie der Mischung für $T = 0$ ($n_1' = N_1$, $n_1'' = N_2$, $n_\nu' = 0$, $n_\nu'' = 0$ für $\nu \neq 1$)

wo
$$\left.\begin{aligned} S_0^{(M)} &= k \cdot N \{- c_1 \log c_1 - c_2 \log c_2\}, \\ c_1 &= \frac{N_1}{N} \quad \text{und} \quad c_2 = \frac{N_2}{N} \text{ ist.} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Es könnte zunächst wunderbar erscheinen, daß hier unter Zugrundelegung der Fermistatistik sich dieselben Resultate ergeben, wie bei Benutzung der Boltzmannstatistik. Der Grund ist darin zu suchen, daß die beiden statistischen Forderungen der Fermistatistik speziell im Falle dieses Modells auch in der alten Statistik erfüllt sind. Daß nur ein Elektron in einer Zelle liegen darf, ist früher aus energetischen Gründen postuliert worden, und die Individualisierung der Elektronen trat bei diesem Modell auch in der alten Statistik nicht in Erscheinung, da von einer Austauschmöglichkeit der Elektronen im festen Körper sowieso (nach Planck) abgesehen wurde. — So dürfte die Identität der Resultate verständlich erscheinen. Hierbei soll besonders darauf hingewiesen werden, daß auch in der Fermistatistik das Boltzmannsche Verteilungsgesetz auftreten kann.

§ 2. Die Entropie eines allgemeineren Modells. Nach der Diskussion der beiden Extremfälle, in denen die Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen (im festen Körper) als sehr groß bzw. (im Gas) als verschwindend klein angenommen wurde, wird der Versuch wünschenswert erscheinen, auch Modelle zu untersuchen, die einen gewissen Übergang zwischen diesen beiden Extremfällen darstellen. Hierbei wird die Vermutung nahe liegen, daß auch für das Verteilungsgesetz der Elektronen eine Art von Übergang zwischen der Boltzmannschen und der Fermischen Form besteht, was für die Frage der Berechnung der spezifischen Wärme der Elektronen und ähnliche Fragen Interesse besitzen würde. — Ein brauchbares Übergangsmodell aufzufinden, bietet aber, wie schon erwähnt, gewisse Schwierigkeiten, weil dabei notwendig die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Elektronen explizit berücksichtigt werden muß und damit wohl noch der Begriff der Gesamtenergie oder Zelle eines Atoms, aber nicht mehr die Zelle eines einzelnen Elektrons einen Sinn behält. — Im folgenden soll nun ein Modell untersucht werden, welches wiederum als eine Idealisierung des festen Körpers gelten kann; bei welchem aber nun bezüglich der gegenseitigen Wechselwirkungsenergie der Elektronen viel allgemeinere Bedingungen gelten sollen (siehe weiter unten).

Den Ausgangspunkt unserer Betrachtung bildet also wiederum die Zellenanordnung von Fig. 2, bei der N Valenzelektronen auf N Atom-

reste, also N örtlich verschiedene Zellensysteme verteilt sind. Um die folgenden Rechnungen möglichst einfach zu gestalten, sei hier von Entartungen abgesehen und die Zahl der verschiedenen Energiestufen eines Elektrons im Atom (also die Zahl der Zellen im Vertikalstreifen) auf zwei beschränkt. Die Wechselwirkung der Elektronen sei wiederum verschwindend klein für Elektronen in verschiedenen Atomen; für Elektronen in demselben Atom aber mag sie irgend einen beliebigen Wert ε_d annehmen, der von $\frac{\varepsilon_d}{kT} = 0 \cdots \frac{\varepsilon_d}{kT} \gg 1$ variieren kann. — Wenn ε_d einen mittleren Wert annimmt, so wird es vorkommen, daß sich in einigen Vertikalstreifen zwei Elektronen befinden. Die in diesen Vertikalstreifen befindlichen Atome haben dann die Energie (bis auf den Atomrest): $\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d$; den beiden Elektronen einzeln kann jetzt wegen der additiven Energie ε_d nicht mehr ein bestimmter Energiewert ε_ν oder eine Zelle ν zugeordnet

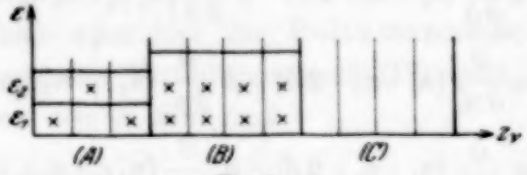


Fig. 3.

werden. Man muß jetzt also sagen, das Modell des festen Körpers besteht aus drei verschiedenartigen Gebilden (A) (B) (C), aus 1fach, 2fach und 0fach besetzten Vertikalstreifen (siehe Fig. 3); bei den 1fach besetzten Vertikalstreifen kann die Besetzung einer Zelle ε_1 und die Besetzung einer Zelle ε_2 unterschieden werden, für 2fach und 0fach besetzte Streifen gibt es nur eine Besetzungsmöglichkeit. — Die Zahl der 2fach und 0fach besetzten Streifen ist einander gleich, da ausgangs N Elektronen auf N Streifen verteilt sind; das Verhältnis der 2fach (oder 0fach) besetzten Vertikalstreifen zu den 1fach besetzten Vertikalstreifen muß sich aus der statistischen Behandlung ergeben:

Ein Zustand unseres Systems sei vorgegeben derart, daß in (A) sich n_1' Elektronen im ersten Elementargebiet und n_2' Elektronen im zweiten Elementargebiet, in (B) sich δ Atome mit je zwei Elektronen von der Energie $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)$ und in (C) sich δ Atomreste von der Energie 0 befinden. Dann ergibt sich die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten des Systems gemäß den beiden Grundforderungen der Statistik als die Zahl der Verteilungen von n_1' Elektronen ε_1, n_2' Elektronen ε_2, δ Atomen $(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)$ und δ Atomresten auf N Vertikalstreifen, wobei nirgends mehr wie ein Individuum gleich welcher Art in einem Vertikal-

streifen liegen darf, und die artgleichen Individuen untereinander nicht individualisiert werden. Diese Anzahl beträgt

$$\mathfrak{P}_\delta = \frac{N!}{n_1'!\, n_2'!\, (\delta!)^2}. \tag{12}$$

Wenn man berücksichtigt, daß für einen gegebenen Energiezustand δ einen gewissen Variabilitätsbereich besitzt, so ist die Entropie:

$$S = k \cdot \sum_\delta \log \mathfrak{P}_\delta. \tag{13}$$

Für das Maximum der Entropie ergeben sich unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen:

$$N = \sum_\nu n_\nu \quad \text{und} \quad E = \sum_\nu \varepsilon_\nu n_\nu \tag{14}$$

die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial \log \mathfrak{P}_\delta}{\partial \delta}\right)_{n_1', n_2'} - \alpha \frac{\partial}{\partial \delta}(n_1' + n_2' + 2\delta) - \beta \frac{\partial}{\partial \delta}\left(n_1' \varepsilon_1 + n_2' \varepsilon_2 + \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)\right) &= 0, \\
\left(\frac{\partial \log \mathfrak{P}_\delta}{\partial n_1'}\right)_{n_2', \delta} - \alpha \frac{\partial}{\partial n_1'}(n_1' + n_2' + 2\delta) - \beta \frac{\partial}{\partial n_1'}\left(n_1' \varepsilon_1 + n_2' \varepsilon_2 + \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)\right) &= 0, \\
\left(\frac{\partial \log \mathfrak{P}_\delta}{\partial n_2'}\right)_{n_1', \delta} - \alpha \frac{\partial}{\partial n_2'}(n_1' + n_2' + 2\delta) - \beta \frac{\partial}{\partial n_2'}\left(n_1' \varepsilon_1 + n_2' \varepsilon_2 + \delta(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)\right) &= 0.
\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Hieraus folgt für die Zahlen der Elektronen (bzw. Atome) im Gleichgewichtszustand:

$$\left.\begin{aligned}
\delta &= e^{-(\alpha+1)} \cdot e^{-\frac{\beta}{2}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)}, \\
n_1' &= e^{-(\alpha+1)} \cdot e^{-\beta \varepsilon_1}, \\
n_2' &= e^{-(\alpha+1)} \cdot e^{-\beta \varepsilon_2},
\end{aligned}\right\} \tag{16}$$

und wenn man beachtet, daß $(n_1' + n_2' + 2\delta) = N$ sein muß, und in bekannter Schlußweise $\beta = \frac{1}{kT}$ setzt:

$$\left.\begin{aligned}
\delta &= N \frac{e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)}}{e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_1} + e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_2} + 2 \cdot e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)}}, \\
n_1' &= N \frac{e^{-\frac{1}{kT} \cdot \varepsilon_1}}{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + 2 \cdot e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)}}, \\
n_2' &= N \frac{e^{-\frac{1}{kT}\varepsilon_2}}{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + 2 \cdot e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d)}}.
\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Die Formeln geben die Zahl der Elektronen im ersten und zweiten Elementargebiet, die Zahl der Atome und Atomreste als Funktion von Temperatur T und Elektronenwechselwirkungsenergie ε_d.

Eine gewisse Kontrolle für die Richtigkeit unserer Resultate wird erhalten durch Betrachtung der Grenzfälle $\beta\varepsilon_d \gg 1$ und $\beta\varepsilon_d = 0$. Für $\beta\varepsilon_d \gg 1$ folgt aus (17):

$$\left.\begin{aligned} \delta &\sim 0, \\ n_1' &\sim N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}, \\ n_2' &\sim N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Wie ersichtlich, erhält man hier die Boltzmannsche Verteilung der Elektronen; das allgemeine Verteilungsgesetz (17) geht hier in das des obigen Modells 2 über, wie es sein muß. (15)

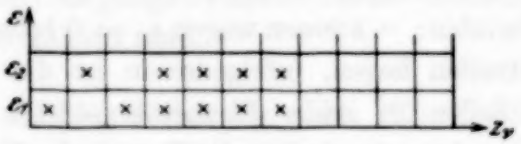


Fig. 3a.

Mehr Interesse bietet der andere Grenzfall, $\beta\varepsilon_d = 0$; hier ergibt sich aus (17):

$$\left.\begin{aligned} \delta &= N \frac{e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}}{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}\right)^2}, \\ n_1' &= N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}\right)^2}, \\ n_2' &= N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Wenn man beachtet, daß hier wegen $\varepsilon_d = 0$ die Verteilung der einzelnen Elektronen auf Zellen wieder möglich ist (wie es Fig. 3a darstellt), so können in diesem Grenzfall die Gebiete (A), (B), (C) wieder einheitlich

behandelt werden und wieder zwei durchlaufende Elementargebiete eingeführt werden. Dann ergibt sich für die Elektronen im ersten Elementargebiet aus (19):

$$n_1 = n_1' + \delta = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}}{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}\right)^2}.$$

Für die Elektronen im zweiten Elementargebiet: (20)

$$n_2 = n_2' + \delta = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}}{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}\right)^2}.$$

Dieses Resultat, welches durch Spezialisierung ($\varepsilon_d = 0$) des allgemeinen Falles erhalten wurde, muß auch auf direktem Wege abgeleitet werden können. Die Elektronenverteilung in einem Modell, wie es in Fig. 3a dargestellt wird, ist lediglich charakterisiert durch die Grundforderung der Fermistatistik, daß alle Zellen nur 0fach oder 1fach besetzt sein sollen, eine weitere (z. B. energetische) Forderung, wie z. B. im Modell 2, ist hier nicht vorhanden; es können wegen $\varepsilon_d = 0$ beliebig viel Elektronen in einem Vertikalstreifen liegen, infolgedessen ist die Zahl der zur Verfügung stehenden Zellen in *beiden* Elementargebieten gleich N. Daher ist es das Naheliegendste, das bekannte Fermische Verteilungsgesetz (3) anzusetzen, wobei $z_\nu = N$ zu nehmen ist, so daß also gelten muß

$$n_1 = N \frac{1}{C \cdot e^{\frac{\varepsilon_1}{kT}} + 1},$$

$$n_2 = N \frac{1}{C \cdot e^{\frac{\varepsilon_2}{kT}} + 1}, \qquad (21)$$

wo C zu bestimmen ist aus der Normierungsbedingung: $n_1 + n_2 = N$. So ergibt sich*:

$$C = e^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{2kT}}. \qquad (22)$$

* Es wird vielleicht zunächst sonderbar erscheinen, daß die Konstante C hier noch von der Energie $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ abhängt, während sie im Falle des Fermigases nur eine Funktion von T ist. Dies liegt natürlich nur daran, daß hier die Zahl der Elementargebiete gleich 2 und nicht wie beim Gas gleich ∞ angenommen ist. Bei Annahme vieler Elementargebiete wird auch hier $C = C(T)$.

Und hiermit:

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= N \cdot \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2kT}} + 1}, \\ n_2 &= N \cdot \frac{1}{e^{-\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2kT}} + 1}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Diese Formeln müssen mit den Formeln (20) übereinstimmen; von der Richtigkeit der Behauptung kann man sich durch Verifikation leicht überzeugen.

Das Erbegnis dieser Betrachtungen besteht also darin, daß unter Annahme der Gültigkeit der Fermistatistik für das Modell 3 eines festen Körpers mit beliebiger Elektronenwechselwirkung ε_d ein Verteilungsgesetz $n_i = n_i(T, \varepsilon_d)$ abgeleitet wurde. Dieses Verteilungsgesetz (17) geht für $\beta\varepsilon_d \gg 1$ in die Boltzmannsche Verteilung des Modells 2 über (18), für $\beta \cdot \varepsilon_d = 0$ nimmt es, wie Formel (21/23) zeigt, die übliche Gestalt der Fermiverteilung an. Durch dieses Modell dürfte die eingangs erörterte Frage eines Übergangs zwischen Fermiverteilung und Boltzmannverteilung genügend geklärt sein.

Nachtrag zu § 2. Das Verteilungsgesetz (17), das in § 2 durch kombinatorische Betrachtungen erhalten wurde, kann auch durch eine Ableitung gewonnen werden, die einen unmittelbar physikalischen Sinn besitzt. Man kann nämlich die Frage des Größenverhältnisses der drei Gebiete A, B, C im Modell 3 auch auffassen als eine Frage des Ionisationsgleichgewichts. In diesem Sinne sind dann die Atome in A neutrale Atome, die Atome in B negative, die Atome in C positive Ionen, und wir interessieren uns für das Gleichgewicht einer Reaktion, die ausgedrückt werden kann durch die Gleichung: $2A = A^- + A^+$. — Für dieses Gleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz in der Form:

$$K = \ln \frac{p_n^2}{p^- \cdot p^+} = \ln \frac{N_n^2}{N^- \cdot N^+}, \tag{24}$$

wo die p die Partialdrucke in den drei Gebieten sind und N_n die Zahl der Elektronen in A, N^- die Zahl der negativen Ionen in B, N^+ die Zahl der positiven Ionen in C bedeuten. Wenn man berücksichtigt, daß in jedem der drei Gebiete A, B, C, in jedem Vertikalstreifen nur je 1 von den N Individuen, gleich welcher Art, sich befindet, so weiß man aus Modell 2,

daß dann die Verteilung der Individuen in jedem der drei Gebiete durch die Boltzmannsche Funktion gegeben ist, und kann also setzen:

$$\left.\begin{aligned} N_n &= \sum_\nu e^{\frac{f_n - \varepsilon_\nu^n}{kT}}, \\ N^- &= \sum_\nu e^{\frac{f^- - \varepsilon_\nu^-}{kT}}, \\ N^+ &= \sum_\nu e^{\frac{f^+ - \varepsilon_\nu^+}{kT}}, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

wo in unserem Spezialfall die erste Summe zwei, die zweite und dritte Summe nur ein Glied enthält; außerdem bedeuten

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1^n &= \varepsilon_1, & \varepsilon_2^n &= \varepsilon_2; \\ \varepsilon_1^- &= (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d); & \varepsilon_1^+ &= 0; \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

ferner f_n (bzw. f^-, f^+) die freie Energie pro Atom (bzw. pro Ion). Die Bedingung des Gleichgewichts für diese „Reaktion" lautet*:

$$2f = f^- + f^+. \tag{27}$$

Die freie Energie zweier Atome ist unabhängig davon, ob sie in neutraler oder (positiv bzw. negativ) ionisierter Form auftreten. Unter Benutzung der Beziehung (25/27) ergibt sich:

$$\ln \frac{N^- N^+}{(N_n)^2} = \ln \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_d}{kT}}}{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}\right)^2}. \tag{28}$$

Beachtet man, daß die Zahl der Vertikalstreifen und die Zahl der Elektronen gleich N ist, so folgt $N^- = N^+$; also ist:

$$\frac{N^-}{N_n} = \frac{N^+}{N_n} = \frac{e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}}{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}} \cdot e^{-\frac{1}{2kT} \cdot \varepsilon_d}. \tag{29}$$

Hieraus ist ersichtlich, daß für $\frac{\varepsilon_d}{kT} \gg 1$: $N^- = N^+ = 0$ ist; wegen des Resultats bei Modell 2 besteht hier Boltzmannverteilung. Für $\frac{\varepsilon_d}{kT} = 0$

* Siehe hierzu E. Gibson u. W. Heitler, ZS. f. Phys. **49**, 465, 1928.

gibt Formel (29) unter Benutzung der Beziehung: $N_n + N^+ + N^- = N$ die Zahlen:

$$\left.\begin{aligned} N_n &= N\,\frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}}{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}\right)^2}, \\ N^- &= N^+ = N\,\frac{e^{-\frac{1}{2kT}(\varepsilon_1+\varepsilon_2)}}{\left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{2kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{2kT}}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

in Übereinstimmung mit Formel (19).

Zur Frage der Nullpunktsentropie des festen Körpers vom Standpunkt der Quantenstatistik. III.

Zur prinzipiellen Frage der Mehrfachheit des untersten Energiezustandes.

Von **H. Ludloff** in Breslau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Februar 1931.)

Es wird ein Beispiel angegeben, in dem die Richtungsentartung der Atome im Zusammenhang mit der Anordnung ihrer Lage im Gitter zur Folge haben kann, daß die Gitterterme hochgradige Entartungen aufweisen, die zu thermodynamisch merkbaren Entropiewerten Anlaß geben. Hierbei werden gewisse Terme und Termsysteme angegeben, die auch bei anderen Erscheinungen (z. B. dem Ferromagnetismus) eine gewisse Rolle spielen dürften.

Abgesehen von den im vorhergehenden geschilderten Betrachtungen, welche die praktische Anwendbarkeit des Nernstschen Satzes betreffen, entsteht die Frage nach den Grenzen seiner absoluten Gültigkeit. Die Frage nach dem Wert der Entropie beim absoluten Nullpunkt selbst ist in der Sprache der Statistik des festen Körpers identisch mit der Frage nach dem Gewicht des untersten Energiezustandes oder nach der Mehrfachheit oder dem Entartungsgrad des tiefsten Eigenwertes. Der Beweis für die Richtigkeit des Nernstschen Theorems liegt nach Schottky* darin, daß alle etwaigen Entartungen der Atome und Moleküle, welche das Gitter des festen Körpers bilden, durch die starken Felder der Gitterkräfte aufgehoben sein müssen.

Bei dieser Argumentation scheint mir indessen außer acht gelassen, daß die Aufspaltung eines atomaren Systems im elektrischen Felde nicht nur von der Feldstärke, sondern auch von der Symmetrie des Feldes abhängt. Je höher die Symmetrie des Feldes ist, desto mehr Möglichkeiten bestehen dafür, daß in ihnen bestimmte Entartungen des Atoms, die Richtungsentartungen, bestehen bleiben. Nun hat die Natur in den regulären Kristallen Felder von so hoher und so strenger Symmetrie realisiert, daß diese Felder den genannten Entartungszuständen der Atome und Moleküle geradezu Vorschub leisten. Man wird also beim Suchen nach Entartungszuständen eines Gitters besonderes Augenmerk richten auf reguläre Gitter, deren Atome im Grundzustand einen Bahn- oder Spinimpuls und damit die Möglichkeit einer Richtungsentartung besitzen.

* W. Schottky, Thermodynamik 1929, S. 242.

In einem anderen Zusammenhang sind die in solchen Feldern auftretenden Entartungen in einer systematischen Arbeit von H. Bethe* behandelt worden: Denkt man sich ein freies Atom, welches als Grundzustand z. B. einen P-Term, also dreifache Richtungsentartung des Elektronenimpulses haben möge, eingebaut in einem elektrischen Felde von kubisch holoedrischer Symmetrie, so bleibt in voller Strenge die ganze Richtungsentartung des Elektronenimpulses bestehen. Wenn die strenge Begründung dafür auch nur mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln möglich ist, so erscheint dieser Sachverhalt doch schon sehr evident, wenn man die Vektordarstellung der Elektronenbahnimpulse benutzt. Der Energiezustand eines P-Vektors, welcher drei zueinander senkrechte räumliche Einstellungsmöglichkeiten hat, wird naturgemäß unabhängig davon sein, in welche der drei Achsenrichtungen des kubischen Feldes der P-Vektor gelegt wird. Der wesentliche Grund solcher Entartungen ist immer darin zu sehen, daß infolge der Symmetrie der Gitterfelder bestimmte Richtungen des Raumes völlig gleichberechtigt sind als Einstellrichtungen des Atomimpulses. — Wenn man das angeführte Modell bereits als Idealisierung eines wirklichen Kristallgitters ansehen will, so ist die Entartung des untersten Energiezustandes in vielen Fällen realisiert, und die Nullpunktentropie würde in voller Strenge pro Atom den Wert $\frac{R}{N}\log 3$, für das Gesamtgitter den Wert $R \cdot \log 3$ besitzen.

Ein sinngemäßes Modell des Kristallgitters darf nun aber nicht die Betrachtung eines einzelnen P-Atoms im Gitterfeld herausgreifen, sondern muß, wenn man höhere Näherungen betrachten will, alle Atome gemeinsam berücksichtigen und ihre gegenseitige Störung in Rechnung ziehen. Die Entartungen, die dann noch übrigbleiben, sind wirkliche Entartungen der Gitterterme, die von uns gesucht werden. Die Untersuchung dieses Sachverhalts wird der Gegenstand unserer weiteren Betrachtungen sein. Vorerst sei noch eine Bemerkung über die Richtungsentartung des Spinimpulses vorausgeschickt. Hier lassen sich die Verhältnisse leicht übersehen; da die Spinimpulse der einzelnen Atome sich nicht nach den eletrischen Kristallachsen einstellen, sondern, wenn keine Bahnimpulse vorhanden sind, nur ihren gegenseitigen magnetischen Kräften Folge leisten, bleiben sie im Kristall ebenso räumlich frei drehbar, wie im Atom, d. h. man kann sie analog wie im Atom vektoriell zu einem resultierenden Spinvektor zusammensetzen und in der dreidimensionalen Drehspiegel-

* H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133, 1929.

gruppe darstellen. Der Entartungsgrad des resultierenden Spinvektors S ist also (gemäß den irreduziblen Darstellungen der dreidimensionalen Drehspiegelgruppe*) $2S+1$, wo $S = N \cdot s$, $(N-2)s \ldots 0$ ist und $s = \frac{1}{2}$ den Spin eines einzelnen Atoms bedeutet. Besitzen die Atome des Gitters also zwar einen Spin, aber keinen Bahnimpuls, so ist die Nullpunktsentropie maximal** $S_0 = \frac{R}{N} \log (N+1)$. In solchen Fällen, welche häufig auftreten (Beispiel: Na-Gitter) ist also zweifellos eine Abweichung von der Planckschen Formulierung des Nernstschen Theorems vorhanden. Wenn man aber bedenkt, daß N, die Zahl der Atome im Gitter, von der Größenordnung der Loschmidtschen Zahl ist, so sieht man, daß solche Entartungen des Gitters zu Entropiewerten führen, die von experimentell nicht feststellbarer Größenordnung sind.

Wir wollen jetzt zu dem eigentlichen Gegenstand unserer Betrachtung zurückkehren und ein kubisches Gitter betrachten, dessen Atome sich in ihrem P-Grundzustand befinden mögen. Wenn wir im folgenden einen Gitterzustand als eine Summe von Atomzuständen auffassen, so ist diese Darstellung, welche die gegenseitige Störung der Atome vernachlässigt, natürlich nur ein Ausgangspunkt und eine nullte Näherung, die aber geeignet ist, die sich ergebende Termmannigfaltigkeit des Gitters anschaulich zu übersehen. Die Zustände des Gitters, dargestellt durch die Zustände seiner Atome, lassen sich zusammenfassen zu Gruppen, deren jede einzelne charakterisiert ist durch einen verschiedenen resultierenden Impulsvektor (mit den drei Komponenten nach den drei Gitterachsen). Jeder einzelne resultierende Impuls, welcher den Gittertermen einer Gruppe gemeinsam ist, läßt sich aber auf mannigfache Art herstellen, wenn man die verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten der Einzelimpulse auf die G Gitterpunkte berücksichtigt. Da, wie gesagt, jeder Atomimpuls drei Einstellmöglichkeiten hat, so ist die hier betrachtete Termmannigfaltigkeit des Gitters 3^G. Um einen bestimmten resultierenden Impuls zu erhalten, seien auf die G Gitterpunkte G_1, G_2, G_3 Impulse der drei Arten zu verteilen, wobei $G_1 + G_2 + G_3 = G$ ist; die Anzahl der Verteilungsmöglichkeiten beträgt $\frac{G!}{G_1! G_2! G_3!}$: eine Zahl die asymptotisch mit 3^G. der gesamten Termmannigfaltigkeit, übereinstimmt, wenn $G_1 \sim G_2 \sim G_3$ ist. Es ist also ersichtlich, daß die Anzahl der Terme in einer Gruppe

* W. Heitler, Phys. ZS. **31**, 185, 1930.

** Es ist von E. Teller gezeigt worden, daß der Zustand höchster Multiplizität am tiefsten liegt (ZS. f. Phys. **62**, 102, 1930).

hier sehr groß ist gegenüber der Anzahl der möglichen Gruppen. Auf die Terme einer Gruppe und ihre Entartungen werden wir also unser Augenmerk zu richten haben.

§ 1. Die Problemstellung. Um für das Folgende möglichst übersichtliche Verhältnisse zu erhalten, beschränken wir uns auf den denkbar einfachsten Fall, indem die Richtungsentartung der Atome im Hinblick auf die Anordnung ihrer Lage eine Rolle spielen kann. An Stelle des kubischen Gitters mit drei gleichberechtigten Raumrichtungen trete eine lineare Kette mit zwei gleichberechtigten Richtungen, dementsprechend an Stelle eines P-Impulses mit den drei Einstellmöglichkeiten trete ein Impuls mit zwei Einstellmöglichkeiten ($i_l = \pm 1$), wie er in dem Elektronenimpuls der zweiatomigen Molekülе realisiert ist. Unser Modell bestehe also aus N zweiatomigen Molekülen (z. B. NO), welche in Achsenrichtung auf einer Geraden aufgereiht sein mögen und von welchen in nullter Näherung jedes zweier Zustände fähig ist, die durch einen nach rechts oder links gerichteten Impuls charakterisiert sind und die energetisch völlig gleich sind (zweifache Entartung); die durch die Richtungsentartung hervorgerufene Termmannigfaltigkeit der linearen Kette beträgt demnach im ganzen 2^N. Von diesen N Molekülen mögen sich r in einem Zustand befinden, der durch den Elektronenimpuls $i_l = +1$ und einen rechts gerichteten Impulspfeil charakterisiert ist (in der zu einem solchen Zustand gehörigen Eigenfunktion läßt sich stets ein Faktor $e^{+i\varphi}$ abspalten*); die übrigen $(N-r)$ Molekülе seien in einem Zustand, der durch $i_l = -1$ und einem links gerichteten Pfeil und den zugehörigen Eigenfunktionsfaktor $e^{-i\varphi}$ charakterisiert ist; r kann hierbei von $0 \ldots N$ laufen. Die resultierenden Impulsvektoren der Kette haben dann die Größe:

$$\Lambda = \sum i_l = r(+1) + (N-r)(-1) = (N-2r)(-1) = (2r-N);$$

Λ läuft hierbei von $-N, (-N+2) \cdots +N$. Zu jedem der $(N+1)$ Werte von Λ, welcher durch festes N und r charakterisiert ist, gehört noch eine Gruppe von $\binom{N}{r}$ Termen, die durch die verschiedenen Verteilungen von r nach rechts gerichteten Impulsen auf die N-Gitterpunkte charakterisiert ist. — Wie schon gesagt, ist diese Darstellungsweise nur eine erste Näherung, welche geeignet ist, einen Überblick über die Anzahl der Terme zu geben und nur so lange gültig, als es Sinn hat, in einem Gitter vom Zustand *eines Moleküls* zu reden. Bei Berücksichtigung der gegenseitigen

* Hierbei ist φ das Azimut des Azimut des Elektrons um die Kernverbindungslinie.

Störungen der Moleküle kann nicht mehr von der Lokalisation eines Zustandes $i_l = +1$ oder $i_l = -1$ an einem bestimmten Molekül oder Gitterpunkt geredet werden. Über die Summe der Molekülenergien überlagern sich Störungsenergien, die die Kopplungsart der Molekülgesamtheit charakterisieren; so entsteht der Begriff des *Gitterterms*. Die Kopplungsenergien können für mehrere Kopplungsarten gleich sein, so daß dann Entartungen der Gitterterme auftreten. Solche Entartungen sind es, die zu den von uns gesuchten Nullpunktsentropien führen könnten. Wie vorhin, so ist auch hier im vereinfachten Modell die Anzahl der zu einer Gruppe, d. h. einem resultierenden Impuls gehörigen Terme groß gegen die Anzahl der möglichen Gruppen, da $\binom{N}{r} \gg (N+1)$, wenn r erheblich von 1 und N abweicht. $\left[\binom{N}{r}\right.$ ist asymptotisch von der Größe 2^N, wenn $r \sim \frac{N}{2}$ wird.$\left.\right]$ Thermodynamisch merkbare Entropiewerte können also wiederum nur auftreten, wenn starke Entartungen innerhalb einer Termgruppe vorkommen. Es ergibt sich also für uns die Aufgabe, die bei wechselseitiger Störung der Moleküle auftretenden Gitterenergien zu berechnen und besonders den Entartungsgrad der einzelnen Gitterterme anzugeben. Zu diesem Zweck gehen wir nun dazu über, die obigen Darlegungen analytisch zu fassen.

Die Schrödingergleichung eines Modells von N Kernen* und N Elektronen lautet:

$$\left[\frac{1}{M}\left(\sum_1^N \Delta_\lambda\right) + \frac{1}{m}\left(\sum_1^N \Delta_l\right) + \frac{8\pi^2}{h^2}(W-U)\right]\Psi = 0; \qquad (1)$$

hier bedeutet Δ_λ den Laplaceschen Ausdruck bezüglich der Kernkoordinaten r_λ, Δ_l den Laplaceschen Ausdruck bezüglich der Elektronenkoordinaten $r_{l\lambda}$; M die Kern-, m die Elektronenmasse, h die Plancksche Konstante; W den Eigenwert, der die gesuchte Energie des Modells angibt, Ψ die Eigenfunktion. Ferner ist die potentielle Energie, wenn man sich auf die Wechselwirkungen mit den Nachbarn beschränkt**:

$$U = U_0 + V = -\sum \frac{e^2}{r_{l\lambda}} - \sum \frac{e^2}{r_{l\lambda+1}} - \sum \frac{e^2}{r_{l\lambda-1}} + \sum \frac{e^2}{r_{ll+1}}, \qquad (2)$$

* Einfachheitshalber sind die Potentiale der Molekülrümpfe hier kugelsymmetrisch angenommen; es sei aber ausdrücklich betont, daß die folgenden Betrachtungen so allgemein sind, daß sie auch für beliebige Rümpfe (also auch z. B. für axialsymmetrische) gelten.

** Daß dies eine zweckmäßige Näherung ist, wird weiter unten gezeigt.

wo λ als Laufzahl für die N Kerne und l als Laufzahl der N Elektronen steht; summiert wird über die N Moleküle $(l\lambda)$; in U bedeutet die erste Summe U_0 die bzw. Selbstpotentiale der Moleküle, die drei anderen Summen V die Wechselwirkung der N Elektronen mit dem Nachbarrumpf zur Rechten, mit dem Nachbarrumpf zur Linken und mit dem Nachbarelektron zur Rechten; die gegenseitige potentielle Energie der Kerne, welche im ganzen $\frac{N \cdot e^2}{R}$ beträgt, wenn R der Abstand zweier benachbarter Kerne ist, soll in W enthalten sein, so daß W die Gesamtenergie, vermindert um das Kernpotential, ist.

An Hand der Differentialgleichung sollen zunächst sämtliche Freiheitsgrade unseres Modells angegeben werden. Für diesen Zweck ist es geeignet, wenn die Differentialgleichung in sukzessiven Näherungen gelöst gedacht wird. Als kleine Störungen werden hier betrachtet einerseits die Bewegungen der Kerne um ihre Gleichgewichtslage und andererseits die Wechselwirkung der Moleküle. Zur näherungsweisen Berechnung der Kernbewegung wird nach Born und Oppenheimer* eine Reihenentwichlung nach $\sqrt{\frac{m}{M}}$ angesetzt; wegen der Kleinheit dieser Größe können die Kerne in nullter Näherung in ihren Gleichgewichtslagen festgehalten gedacht werden; in höheren Näherungen ergibt sich der Schwingungsfreiheitsgrad und eventuell weitere Freiheitsgrade (wie Rotation). In unserer Betrachtung wird bezüglich der *Kernbewegung* die nullte Näherung ausreichen; im folgenden werden die Kerne daher fest gedacht und die $\sum_1^N \Delta_\lambda$ kann gestrichen werden. (Mit einer Vernachlässigung der Kernbewegung fällt auch die Möglichkeit weg, daß die gleichen Kerne (Rümpfe) sich in ihren Gleichgewichtslagen austauschen können; die Kernaustauschintegrale streben mit wachsender Fixierung der Kerne gegen Null**.) — Bei der *Elektronenbewegung* ist in der Differentialgleichung (1) unseres

* M. Born u. W. Oppenheimer, Ann. d. Phys. **84**, 457, 1927.

** Dies läßt sich analytisch folgendermaßen formulieren: Als Ausgangssystem kann man die Kerne (mit den Koordinaten $r_\lambda, r_{\lambda+1}$) in Potentialmulden (mit den Minima r_α, r_β) „oszillatorisch" festlegen; sie haben dann die Eigenfunktionen $e^{-K(r_\lambda - r_\alpha)^2}$ usw. Die Koordinaten der Elektronen werden relativ zu den Kernen angegeben $r_{l\lambda} \ldots$ Dann lautet ein Kernaustauschintegral z. B.

$$\int e^{-K[(r_\lambda - r_\alpha)^2 + (r_{\lambda+1} - r_\beta)^2]} \cdot f(r_{l\lambda}) \cdot f(r_{l+1,\lambda+1}) \cdot e^{-K[(r_{\lambda+1} - r_\alpha)^2 + (r_\lambda - r_\beta)^2]}$$
$$\cdot f(r_{l\lambda+1}) \cdot f(r_{l+1,\lambda}) \cdot d\tau_{l\lambda} \cdot d\tau_{l+1,\lambda+1} \cdot d\tau_\lambda \cdot d\tau_{\lambda+1}.$$

Dieses Integral strebt, wie man sieht, für $K \to \infty$ gegen Null.

Modells vom Spin-Freiheitsgrad abgesehen. Bei der Behandlung der Schwerpunktsbewegung der Elektronen sind die drei letzten Summen in U als Störungsglied zu betrachten. Unter Vernachlässigung dieses Störungsgliedes ist die nullte Näherung bereits geeignet, die Mannigfaltigkeit der Freiheitsgrade zu übersehen. Wie ersichtlich, gehören zu *demselben* Eigenwert 1. alle Eigenfunktionen, bei welchen die N Elektronen ihre Zugehörigkeit zu den N Molekülresten auf $N!$ Arten vertauscht haben, und 2. alle die 2^N Eigenfunktionen, die durch die zweifache Richtungsentartung pro Molekül entstehen. Bei Berücksichtigung des Störungsgliedes führt die erste Sorte von Eigenfunktionen auf eine Einteilung der Terngesamtheit in Termsysteme, die durch den Symmetriecharakter bezüglich Elektronenvertauschung charakterisiert sind; die bei solchen Termen auftretenden Entartungen werden nach Berücksichtigung des Spins durch das Pauliprinzip wieder aufgehoben*; daher hat auch dieser Freiheitsgrad für unser Problem kein Interesse. Hingegen bildet den Gegenstand unserer Untersuchung die zweite Sorte von Zuständen oder Eigenfunktionen, bei welcher sich jedes einzelne der N Moleküle im Zustand $i_l = +1$ oder $i_l = -1$ befinden kann und somit die lineare Kette eine Gesamtheit von 2^N Zuständen besitzt.

§ 2. Die analytische Formulierung des Eigenwertproblems. Bevor eine Lösung unserer Differentialgleichung versucht wird, sollen die *Randbedingungen* unseres Problems festgelegt werden. Das Naheliegendste wäre, das Verschwinden der Eigenfunktionen am Rande der Kette zu fordern, da die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron der Kette außerhalb zu treffen, praktisch verschwindet. Da dies aber eine Auszeichnung der Randflächen mit sich brächte, die dem physikalischen Sinn des Problems nicht entspricht, so fordern wir nach dem Vorgang von Bloch**, analog wie Born und v. Kármán, daß die Eigenfunktionen sich außerhalb der Kette periodisch wiederholen sollen. Diese Periodizität der Wahrscheinlichkeitsamplitude bedeutet, daß die von den Elektronen herrührenden Eigenschaften der Kette bekannt sind, sobald sie in einem hinreichend großen Teilgebiet (von N Gitterpunkten) festgestellt sind. Die gesamte Kette geht aus diesem Grundgebiet mit samt seinen Eigenschaften durch periodische Wiederholung hervor.

Die Differentialgleichung (1) ist lösbar nach der Methode der Schrödingerschen Störungstheorie. Als Ausgangspunkt denke man sich ein

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.
** F. Bloch, ebenda **52**, 555, 1929; ebenda **61**, 206, 1930.

ungestörtes Problem, in dem jede Wechselwirkung zwischen den Molekülen vernachlässigt ist; dann beschränkt sich die potentielle Energie auf die erste Summe, in der die Selbstpotentiale der Moleküle, die Anziehung der Elektronen durch ihre *eigenen* Molekülreste, angegeben sind. Hierdurch wird das Problem separierbar. Die Eigenfunktionen werden Produkte von Teileigenfunktionen der N Moleküle, von denen r Teileigenfunktionen wegen $i_l = +1$ den Faktor $e^{+i\varphi}$, $(N-r)$ Teileigenfunktionen wegen $i_l = -1$ den Faktor $e^{-i\varphi}$ besitzen; die Eigenwerte werden Summen von Eigenwerten der N Moleküle, von denen sich r (bzw. $N-r$) im Zustand $i_l = +1$ (bzw. $i_l = -1$) befinden; doch sind alle N Eigenwerte wegen der Richtungsentartung gleich. Es ist also in nullter Näherung: $\overline{E}_0 = N \cdot E_0$; hierzu gehören die 2^N Eigenfunktionen:

$$\left.\begin{array}{l}
\left.\begin{array}{l}
\Psi = \psi_1^- \cdot \psi_2^- \cdot \psi_3^- \cdots\cdots\cdots\cdots \psi_N^- \\
\hline
\Psi_{(f_1)} = \psi_1^- \cdot \psi_2^- \cdots \psi_{f_1}^+ \cdots\cdots\cdots\cdots \psi_N^- \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{array}\right\} \binom{N}{0} \\
\hline
\left.\begin{array}{l}
\Psi_{(f_1 f_2)} = \psi_1^- \psi_2^- \cdots \psi_{f_1}^+ \psi_{f_1+1}^- \cdots \psi_{f_2}^+ \cdots\cdots \psi_N^- \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{array}\right\} \binom{N}{2} \\
\hline
\left.\begin{array}{l}
\Psi_{(f_1 \ldots f_r)} = \psi_1^- \cdots \psi_{f_1}^+ \psi_{f_1+1}^- \cdots \psi_{f_2}^+ \cdots \psi_{f_r}^+ \cdots \psi_N^- \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{array}\right\} \binom{N}{r} \\
\hline
\Psi_{(f_1 \ldots f_N)} = \psi_1^+ \psi_2^+ \psi_3^+ \cdots\cdots\cdots\cdots \psi_N^+ \Big\} \binom{N}{N}
\end{array}\right\} \quad (3)$$

Hier sind $f_1 < f_2 < \cdots f_r$ r beliebige ganze Zahlen zwischen $1 \ldots N$, die die mit einem rechtsgerichteten Impuls versehenen Gitteratome f_i abzählen; ferner ist $\psi^+ = f(r, \vartheta) \cdot e^{+i\varphi}$, $\psi^- = f(r, \vartheta) \cdot e^{-i\varphi}$.

Wie man sieht, sind die Eigenfunktionen (3) normiert, da alle Teileigenfunktionen normiert sind; sie sind auch orthogonal, da mindestens eine Teileigenfunktion der einen Eigenfunktion (3) verschieden und orthogonal ist zu der entsprechenden Teileigenfunktion der anderen Eigenfunktion (3).

Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den N Molekülen müssen in U zur ersten Summe U_0 die drei letzten Summen V als Störungsglied hinzugefügt werden; hiermit liefert die Störungstheorie in nächster Näherung die sogenannten richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung und die Eigenwerte erster Näherung. Damit ist folgendes gemeint:

Die 2^N Lösungen (3) sind an sich willkürlich gewählt; als Lösungssystem könnten ebensogut 2^N Linearkombinationen der Lösungen (3) gewählt werden, welche bei geeigneter Wahl die Forderungen der Vollständigkeit und der Orthogonalität erfüllen würden. In dieser Weise ergibt sich eine unendliche Schar von erlaubten Lösungssystemen. Unter diesen allen aber ist nur eines, an welches sich bei adiabatisch einsetzender Störung, d. h. Berücksichtigung des gegebenen Störungsgliedes die gestörten Eigenfunktionen stetig anschließen. Dieses Lösungssystem wird als das der richtigen Eigenfunktionen nullter Näherung bezeichnet.

Sei dieses System dargestellt durch:

$$\left.\begin{aligned}
&\overline{\overline{\Psi}}_1 = a^{(1)}\cdot\Psi + \sum_{f_1} a^{(1)}(f_1)\cdot\Psi_{(f_1)} + \sum_{f_1 f_2} a^{(1)}(f_1 f_2)\cdot\Psi_{(f_1 f_2)} + \cdots a^{(1)}(f_1\cdots f_N)\cdot\Psi_{(f_1\ldots f_N)},\\
&\overline{\overline{\Psi}}_2 = a^{(2)}\cdot\Psi + \sum_{f_1} a^{(2)}(f_1)\cdot\Psi_{(f_1)} + \sum_{f_1 f_2} a^{(2)}(f_1 f_2)\cdot\Psi_{(f_1 f_2)} + \cdots a^{(2)}(f_1\cdots f_N)\cdot\Psi_{(f_1\ldots f_N)},\\
&\cdots\cdots\cdots

miteinander entarteten Gitterzustände oder Gittereigenfunktionen in Gruppen geordnet, welche durch einen bestimmten resultierenden Impuls charakterisiert sind, also nach dem vorhin Gesagten in Gruppen zu $\binom{N}{r}$ Eigenfunktionen, wo N fest gegeben ist und r, konstant in einer einzelnen Gruppe, von $0 \ldots N$ läuft. Wird nun die zu diesem 2^Nfach entarteten Problem gehörige Säkulardeterminante gebildet, so zeigt sich, daß alle Matrixelemente ε_{ik}, die zu verschiedenen Gruppen von Eigenfunktionen gehören, verschwinden*, d. h. die Gesamtdeterminante ist das Produkt von $(N+1)$ Determinanten, in welch letzteren nur noch Gitterzustände mit *demselben* resultierenden Impuls miteinander entartet sind; das Verschwinden der genannten ε_{ik} und der Zerfall der Determinante ist der Ausdruck des quantenmechanischen Impulssatzes. Man kann sich also auf die Betrachtung der Entartungen beschränken, die bei festem N *und* festem r vorhanden sind, und es muß unser Ziel sein, das System von $\binom{N}{r}$ Gleichungen oder die dazu gehörige $\binom{N}{r}$-reihige Determinante nach dem gesuchten ε_l aufzulösen. Um die Wurzeln ε_l und ihre Vielfachheit zu erkennen, müssen zunächst einige Aussagen über die Elemente ε_{ik} unserer Determinante gemacht werden. ε_{ik} ist per Definitionen $= \int V \overline{\Psi}_i \Psi_k \, d\tau$, wo Ψ_i und Ψ_k zwei von den Eigenfunktionen (3) sind, die zu einer Gruppe, also zu *demselben* r gehören; $V = -\sum \frac{e^2}{r_{l,2+1}} - \sum \frac{e^2}{r_{l,2-1}} + \sum \frac{e^2}{r_{l,l+1}}$ (4)
ist die Störungsfunktion. Da die Störung in der Wechselwirkung mit den übrigen Molekülen besteht, sind die ε_{ik} naturgemäß Funktionen der Gitterkonstanten R, die, wie bei derartigen Betrachtungen oft gezeigt ist, mit R exponentiell abnehmen**. Hierdurch scheint die bereits vorher eingeführte Vereinfachung berechtigt, die Störung auf die Wechselwirkung mit den Nachbarn zu beschränken. Dann setzen sich, entsprechend den drei Summen in V alle ε_{ik} additiv aus drei Gliedern zusammen:

$$\varepsilon_{ik} = A_{ik} + B_{ik} + C_{ik}, \tag{5}$$

hierbei bedeutet

$$\left.\begin{aligned} A_{ik} &= \int -\Big(\sum\nolimits_{l,\lambda+1} \frac{e^2}{r_{l,\lambda+1}}\Big) \cdot \overline{\Psi}_i \Psi_k \cdot d\tau_1 \ldots d\tau_{\binom{N}{r}}, \\ B_{ik} &= \int -\Big(\sum\nolimits_{l,\lambda-1} \frac{e^2}{r_{l,\lambda-1}}\Big) \cdot \overline{\Psi}_i \Psi_k \cdot d\tau_1 \ldots d\tau_{\binom{N}{r}}, \\ C_{ik} &= \int +\Big(\sum\nolimits^{l} \frac{e^2}{r_{l,l+1}}\Big) \cdot \overline{\Psi}_i \Psi_k \cdot d\tau_1 \ldots d\tau_{\binom{N}{r}}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

* Beweis bei W. Heitler, Phys. ZS. **31**, 185, 1930.

** W. Heitler u. F. London, ZS. f. Phys. **44**, 455, 1927.

Über die Größe der A_{ik}, B_{ik}, C_{ik} lassen sich einige einfache Aussagen ableiten, die aus dem Bau der Störungsfunktionen folgen (siehe Fig. 1). Denn man bemerke, daß alle drei verschiedenen Störungsfunktionen Summen von N Gliedern sind, daß ferner jedes einzelne Glied der Summe in A_{ik} [bzw. B_{ik}] (z. B. das l-te) nur die Variablen des l-ten Elektrons ($r_{l\lambda}$, $+\cos\vartheta_l$) und R [bzw. ($r_{l\lambda}$, $-\cos\vartheta_l$) und R] enthalten, daß schließlich in jedem einzelnen Glied der Summe in C_{ik} (z. B. dem l-ten) nur die Variablen des l-ten *und* $(l+1)$-ten Elektrons und R vorkommen. Diese Aussagen genügen, um folgende Folgerungen zu ziehen.

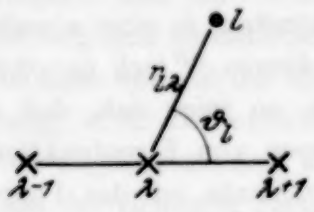


Fig. 1.

Für $i \neq k$ ist

$$1.\quad A_{ik} = B_{ik} = 0,$$

denn es sind mindestens zwei von den Teileigenfunktionen in Ψ_i verschieden von den entsprechenden Teileigenfunktionen in Ψ_k; jedes Glied der Summe ist also wegen der Orthogonalität der Teileigenfunktionen mindestens *eines* Moleküls $= 0$.

$$2.\ a)\quad C_{ik} = 0$$

immer dann, wenn *mehr* als zwei Teileigenfunktionen von Ψ_i verschieden sind von den entsprechenden Teileigenfunktionen von Ψ_k, aus dem analogen Grunde wie oben.

$$b)\quad C_{ik} \neq 0$$

wenn *nur* zwei Teileigenfunktionen von Ψ_i verschieden sind von den entsprechenden Teileigenfunktionen von Ψ_k, und zwar müssen diese verschiedenen Teileigenfunktionen benachbarten Molekülen angehören [z. B. dem l-ten und $(l+1)$-ten]. C_{ik} hat dann den Wert

$$\left.\begin{aligned}
C_{ik} &= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} \overline{(\psi_i^+ \psi_{i+1}^-)}\,(\psi_i^- \psi_{i+1}^+)\,d\tau_l d\tau_{l+1}, \\
&= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} f^2(r_{l\lambda}, \vartheta_l) f^2\left(r_{\substack{l+1,\\ \lambda+1}}, \vartheta_{l+1}\right) \cdot e^{-i\varphi_l + i\varphi_{l+1}} \cdot e^{-i\varphi_l + i\varphi_{l+1}} \cdot d\tau_l d\tau_{l+1}, \\
&= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} \overline{(\psi_i^- \psi_{i+1}^+)}\,(\psi_i^+ \psi_{i+1}^-)\,d\tau_l d\tau_{l+1}, \\
&= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} f^2(r_{l\lambda}, \vartheta_l) f^2\left(r_{\substack{l+1,\\ \lambda+1}}, \vartheta_{l+1}\right) \cdot e^{+i\varphi_l - i\varphi_{l+1}} \cdot e^{+i\varphi_l - i\varphi_{l+1}} d\tau_l d\tau_{l+1}.
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Denn von der Summe der N Störungsglieder bleibt nur ein Glied übrig, nämlich das, welches das l-te und $(l+1)$-te Elektron enthält, die übrigen

Glieder verschwinden wegen der Orthogonalität der l-ten bzw. $(l+1)$-ten Teileigenfunktionen. Da ferner nach Voraussetzung die Teileigenfunktionen ψ_l und ψ_{l+1} in Ψ_i verschieden sein müssen von den entsprechenden Teileigenfunktionen in Ψ_k, Ψ_i und Ψ_k aber zu denselben r gehören, sind nur die beiden in Formel (7) angegebenen Fälle möglich. — Man sieht hieraus: C_{ik} ist immer dann von Null verschieden, wenn der durch die Eigenfunktion Ψ_k charakterisierte Zustand aus dem durch Ψ_i charakterisierten Zustand so hervorgeht, daß ein nach rechts orientierter Impuls mit einem daneben liegenden nach links orientierten Impuls den Platz wechselt, während alle übrigen Impulse in den Impulsverteilungen von Ψ_i und Ψ_k dieselben bleiben (siehe hierzu das in Fig. 2 angedeutete Beispiel). Wie viele Impulsverteilungen Ψ_k aus einer vorgegebenen Impulsverteilung Ψ_i auf diese Weise hervorgehen, hängt davon ab, wie oft in Ψ_i verschieden orientierte Impulse benachbart liegen; das muß mindestens zweimal, kann höchstens $(2 \cdot r)$-mal vorkommen. Alle die Eigenfunktionen Ψ_i und Ψ_k, die auf die genannte Weise auseinander hervorgehen, liefern ein und dasselbe von Null verschiedene C_{ik}, wie aus Formel (7) ersichtlich ist. [C_{ik} ist das sogenannte Resonanzintegral einer zweiatomigen Molekel, welches in quantenmechanischer Weise die Resonanzschwebungen berücksichtigt, die auftreten, wenn die Energiedifferenz zweier Zustände in je zwei Atomen einer Molekel gleich ist; hier ist speziell die Energiedifferenz gleich Null (Richtungsentartung).]

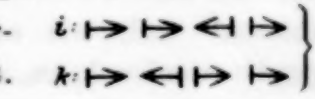


Fig. 2.

Für $i = k$ ist

3. A_{ii} und B_{ii}

unabhängig von i. Denn es ist zunächst $A_{ii} = r \cdot F^{+} + (N - r) \cdot F^{-}$, wo

$$\left.\begin{aligned} F^{+} &= -\int \frac{e^2}{r_{l,\lambda+1}} \cdot \overline{\psi_l^{+}}\, \psi_l^{+}\, d\tau_l = -\int \frac{e^2}{r_{l,\lambda+1}} f^2(r_{l\lambda}\cos\vartheta_l) \cdot e^{-i\varphi_l} \cdot e^{+i\varphi_l}\, d\tau_l, \\ F^{-} &= -\int \frac{e^2}{r_{l,\lambda+1}} \cdot \overline{\psi_l^{-}}\, \psi_l^{-}\, d\tau_l = -\int \frac{e^2}{r_{l,\lambda+1}} f^2(r_{l\lambda}\cos\vartheta_l) \cdot e^{+i\varphi_l} \cdot e^{-i\varphi_l}\, d\tau_l \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

wie zu sehen, ist hier charakteristischerweise $F^{+} = F^{-}$, also

$$A_{ii} = N \cdot F; \quad \text{ebenso } B_{ii} = N \cdot F'.$$

Hiermit sind A_{ii} und B_{ii} nicht nur unabhängig von i, sondern auch von r.

4. C_{ii} unabhängig von i.

Denn es ist zunächst

$$C_{ii} = \sum\nolimits_1 G^{++} + \sum\nolimits_2 G^{--} + \sum\nolimits_3 (G^{+-} + G^{-+}), \quad (9)$$

wo
$$\left.\begin{aligned}
G^{++} &= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} \overline{(\psi_l^+ \psi_{l+1}^+)}\,(\psi_l^+ \psi_{l+1}^+)\,d\tau_l\,d\tau_{l+1} \\
&= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} f^2(r_{l\lambda}\cos\vartheta_l)\cdot f^2(r_{\substack{l+1\\ \lambda+1}}\cos\vartheta_{l+1})\,d\tau_l\,d\tau_{l+1}, \\
G^{--} &= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} \overline{(\psi_l^- \psi_{l+1}^-)}\,(\psi_l^- \psi_{l+1}^-)\,d\tau_l\,d\tau_{l+1} \\
&= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} f^2(r_{l\lambda}\cos\vartheta_l)\, f^2(r_{\substack{l+1\\ \lambda+1}},\cos\vartheta_{l+1})\,d\tau_l\,d\tau_{l+1}, \\
G^{+-} = G^{-+} &= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} \overline{(\psi_l^+ \psi_{l+1}^-)}\,(\psi_l^+ \psi_{l+1}^-)\,d\tau_l\,d\tau_{l+1} \\
&= \int \frac{e^2}{r_{l,\,l+1}} f^2(r_{l\lambda}\cos\vartheta_l)\cdot f^2(r_{\substack{l+1\\ \lambda+1}},\cos\vartheta_{l+1})\,d\tau_l\,d\tau_{l+1}.
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Die Anzahl der Glieder $G^{++}, G^{+-}, G^{--}, G^{-+}$, die zu einer Summe $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$ gehören, hängt von der Verteilung der r Zustände auf die N Gitterpunkte ab. Da aber die drei Summen zusammen jedenfalls N Glieder enthalten müssen* und, wie aus (10) hervorgeht, $G^{++} = G^{--} = G^{+-} = G^{-+}$ gesetzt werden kann, so ist $C_{ii} = N \cdot G$ unabhängig von i und auch von r. Aus diesen vier Aussagen über die A_{ik}, B_{ik}, C_{ik} gewinnen wir folgendes Bild für die ε_{ik}:

1. für $i \neq k$: $\varepsilon_{ik} = C_{ik}$.

Alle ε_{ik}, welche nicht verschwinden, sind untereinander gleich. Es treten alle die ε_{ik} auf, bei denen die Zustände k und i auf die S. 471 (2b) angegebene Weise auseinander hervorgehen.

2. für $i = k$.

Alle ε_{ii} sind unabhängig von i und r; also sind alle ε_{ii} untereinander gleich.

Wird $\varepsilon_{ii} - \varepsilon = \bar{\varepsilon}$ gesetzt, und werden sämtliche Elemente der betrachteten Determinanten durch C_{ik} dividiert, so enthält die Determinante nur noch die Elemente $\frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon_{ik}} = -\tilde{\varepsilon}$, 1 und 0. Unser Gleichungssystem hat dann die einfache Form**:

$$-\tilde{\varepsilon}\cdot a(f_1 \ldots f_r) + \sum_{f_1' \ldots f_r'} a(f_1' \ldots f_r') = 0; \quad (11)$$

* Die drei Summen bestehen nämlich aus lauter Summanden, die die Variablen je zweier aufeinander folgenden Moleküle $(l, l+1)$ enthalten, nämlich $(1,2), (2,3) \ldots (N-1, N)$ und wegen der Periodizität der Kette noch $(N, 1)$; also im ganzen N Glieder.

** Es sei hier für spätere Zwecke vermerkt, daß die *eigentlichen* Eigenwertstörungen $\varepsilon = \varepsilon_{ii} + \varepsilon_{ik}\cdot\tilde{\varepsilon}$ sind; da es uns aber nur auf die *relative* Lage der

hier soll summiert werden über alle Verteilungen $(f_1' \dots f_r')$, die aus einer Verteilung $(f_1 \dots f_r)$ auf die in 2b angegebene Weise hervorgehen. Da es $\binom{N}{r}$ Arten gibt, die r nach rechts gerichteten Impulse auf die N Moleküle zu verteilen, stellt die obige Beziehung ein System von $\binom{N}{r}$ Gleichungen für die $\binom{N}{r}$ Unbekannten $a(f_1 \dots f_r)$ dar.

§ 3. Die allgemeine Lösung des Eigenwertproblems (11). Die obige Darstellung des Gleichungssystems (11) ist besonders einfach und allgemein gültig dadurch, daß sie nur symbolisch darauf eingeht, welche Unbekannten $a(f_1' \dots f_r')$ jeweils einem der $\binom{N}{r}$ vorgegebenen Unbekannten $a(f_1 \dots f_r)$ zugeordnet sind. Wie sich dies im einzelnen verhält, sei hier an Spezialfällen erläutert:

Für $r = 1$ ist die Anzahl der „zugeordneten" Unbekannten $a(f')$ gleich 2, und das Gleichungssystem lautet*:

$$-\varepsilon \cdot a(f) + a(f+1) + a(f-1) = 0; \tag{12}$$

die Unbekannten $a(f)$ werden am besten so geordnet, daß man sich den rechts gerichteten Impuls, also f, durch das ganze Gitter wandernd denkt. Dann ist die Determinante des Gleichungssystems eine Zyklante, die durch den Ansatz $a^{(t)}(f) = e^{\frac{2\pi i}{N} t(f-1)}$ gelöst wird. Für die Eigenwerte ergibt sich dann**

$$\varepsilon = 2 \cos \frac{2\pi}{N} \cdot t \quad (t = 0, 1 \dots N-1). \tag{13}$$

Die zugehörigen Eigenfunktionen sind:

$$\overline{\overline{\Psi}}_t = \sum_1^N e^{\frac{2\pi i}{N} t(f-1)} \cdot \Psi_f. \tag{14}$$

Terme und ihre Entartungen ankommt, werden im folgenden nur noch die $\tilde{\varepsilon}$ betrachtet und einfachheitshalber im folgenden ε genannt, da eine Verwechslung nicht zu befürchten ist.

* Für das Folgende ist immer zu beachten die Periodizität der Kette; daher ist z. B. für

$$f = 1: a(f-1) = a(0) = a(N),$$

oder für

$$f = N: a(f+1) = a(N+1) = a(1).$$

** Vgl. F. Bloch, l. c.

Für $r > 1$ aber tritt eine Besonderheit dieses Gleichungssystems in Erscheinung, welche darin besteht, daß das Gleichungssystem in Gruppen von Gleichungen zerfällt, die sich durch die *Anzahl* der in je einer Gleichung auftretenden Unbekannten unterscheiden; wie schon auseinandergesetzt, ist diese Zahl davon abhängig, wie oft in einer Anordnung $(f_1 \dots f_r)$ verschieden orientierte Impulse benachbart auftreten. Im einfachsten derartigen Falle für $r = 2$ gilt

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } f_1 + 1 = f_2\colon -\varepsilon \cdot a(f_1 f_2) + \{a(f_1 - 1, f_2) + a(f_1, f_2 + 1)\} = 0,\\ &\text{für } f_1 + 1 \neq f_2\colon -\varepsilon \cdot a(f_1 f_2) + \{a(f_1 + 1, f_2) + a(f_1 - 1, f_2)\\ &\qquad\qquad + a(f_1, f_2 + 1) + a(f_1, f_2 - 1)\} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Wie man sich leicht klar macht, ist *allgemein* die Anzahl der Gleichungsgruppen $= r$, wobei in den einzelnen Gruppen unter dem Summenzeichen $2, 4, \dots (2 \cdot r)$ Unbekannte a vorkommen. Das sprunghafte Anwachsen der Unbekanntenzahl äußert sich natürlich auch in der Determinante des Gleichungssystems, welche demgemäß eine stufenförmige Gestalt bekommt. Abgesehen von der *Anzahl* der Unbekannten, welche sich in einem Gleichungssystem sprunghaft ändert, tritt eine Schwierigkeit insofern auf, als bei großem N und r die *Anordnung* der Unbekannten $a(f_1 \cdots f_r)$ eine sehr willkürliche wird und sich allgemein die Gestalt der Determinante schwer angeben läßt. Indessen scheint bis zu einem gewissen Grade die Willkür in der Anordnung der a eingeschränkt, wenn die Anordnung im Falle $r = 1$ als Muster genommen wird. Durch diesen Hinweis liegt es nahe, auch im allgemeinen Falle die Anordnung der a so zu treffen, daß eine gegebene Ausgangsverteilung der rechts gerichteten Impulse $(f_1 \dots f_r)$ mit konstanten Abständen $(f_2 - f_1)$, $(f_3 - f_2) \dots (f_r - f_{r-1})$ durch die ganze Kette durchwandert. Nach N Verteilungen ist wieder eine neue Ausgangsverteilung zu wählen, die dieselbe zyklische Permutation erleiden soll, und so weiter, bis alle möglichen Anordnungen erschöpft sind. (Vgl. für das Folgende Anhang S. 483.) Natürlich bleibt auch hier noch in der Aufeinanderfolge der Ausgangsverteilungen eine Willkür bestehen. Indessen ist doch durch diese Anordnungswahl schon ein wesentlicher Fortschritt erzielt. Wird nämlich für das nach obiger Vorschrift angeordnete Gleichungssystem die Determinante gebildet, so ergibt sich auch hier, daß die zyklische Permutation der einzelnen Ausgangsverteilungen die Bildung von Zyklanten zur Folge hat, und es ist leicht einzusehen, daß das Bild der Gesamtdeterminante aus quadratischen Matrizen besteht, welche sämtlich Zyklanten sind (vgl. **Fig. 6**, S. 485 für $r = 2$). Das Vorkommen von Zyklanten gibt nun aber wiederum einen Fingerzeig, wie man der

Berechnung der Wurzeln näher kommen kann. Man mache auch für die N Unbekannten $a^{(t)}_{\mu\nu}$ einer Zyklante* den Ansatz: $a^{(t)}_{\mu\nu} = p^{(\mu)} \cdot e^{\frac{2\pi i}{N} t(\nu-1)}$, nur daß man den Proportionalitätsfaktor nicht gleich 1 setzt, sondern als Unbekannte offen läßt. Durch diese Substitution werden — und das ist der springende Punkt dieses Verfahrens — jedesmal N Gleichungen, welche durch zyklische Permutation der Unbekannten a auseinander hervorgehen, *identisch*; gleichzeitig wird die Zahl der Unbekannten auf den N-ten Teil reduziert; dadurch zerfällt die Determinante in N Teildeterminanten, deren Grad im allgemeinen nur noch der N-te Teil des ursprünglichen ist (siehe aber Anhang S. 490). Physikalisch bedeutet diese Reduktion den Zerfall der Termgesamtheit in N (zyklische) Termsysteme, die nicht miteinander kombinieren.

In einfachen Fällen (z. B. für $r = 2$) genügt diese N-fache Verkleinerung der Reihen- und Kolonnenzahl der Determinante bereits, um ihren Wert durch eine allgemeine Rekursionsformel angeben zu können, die auch die Wurzeln unschwer erkennen läßt. (Siehe die Dikussion im Anhang für $r = 2$.)

Im allgemeinen Falle aber ist diese Reduktion der Determinante kein ausreichendes Mittel, um den Bau ihrer Gleichung und ihre Wurzeln auffinden zu können. Das Verfahren, welches zur Ermittlung der allgemeinen Lösung angewandt wurde, wird im Anhang auseinandergesetzt. Hier sei gleich das merkwürdig einfache Resultat angegeben:

Jeder Eigenwert der linearen Kette läßt sich darstellen in der Form:

Für N ungerade, r gerade oder ungerade**:

$$\varepsilon_r = (-1)^{r+1} \cdot 2 \sum_{g_1 g_2 \ldots}^{\ldots g_r} t' \cos \frac{2\pi}{N} t'; \qquad (16)$$

---

* t charakterisiert ein System von Eigenwerten, μ die Zyklante (Ausgangsverteilung), ν die Stellung der Unbekannten a in der Zyklante; daher läuft $t = 0 \ldots N-1$ und $r = 1 \ldots N$.

** Jeder Eigenwert ε_r, welcher außer durch die Zugehörigkeit zu einem bestimmten r weiter charakterisiert ist durch die *Zugehörigkeit* zu einem *bestimmten* Termsystem t, setzt sich selbst *additiv* zusammen aus den Schwerpunkten $\left(\cos \frac{2\pi}{N} t'\right)$ von *anderen* Termsystemen t', wie auf S. 477—478 näher gezeigt wird. Daher wird hier als Laufzahl der Termsysteme unter dem Summenzeichen t' gebraucht.

hierbei sind $g_1 < g_2 < \cdots g_r$, r beliebige ganze Zahlen zwischen $0 \ldots N-1$.
Für N gerade, r ungerade:

$$\varepsilon_r = +2 \sum_{g_1 g_2 \ldots}^{\ldots g_r} \cos \frac{2\pi}{N} t' = -2 \sum_{g_1' g_2' \ldots}^{\ldots g_r'} \cos \frac{2\pi}{N} t'; \qquad (16a)$$

hier ist $g_i' = \frac{N}{2} - g_i$.

Für N gerade, r gerade:

$$\varepsilon_r = +2 \sum_{g_1 g_2 \ldots}^{\ldots g_r} \cos \frac{\pi(2t'+1)}{N} = -2 \sum_{g_1' g_2' \ldots}^{\ldots g_r'} \cos \frac{\pi(2t'+1)}{N}; \qquad (16b)$$

hier ist $g_i' = \frac{N}{2} - 1 - g_i$.

Zur Verifikation der Lösung sei folgendes bemerkt:

1. Die Zahl der Eigenwerte der linearen Kette muß bei gegebenem N und r auch *nach* der Störung $\binom{N}{r}$ sein; wie zu sehen, ist diese Forderung bei (16, a, b) erfüllt. —

2. Jeder Eigenwert der Kette, der sich bei gegebenem N und r als Lösung ergibt, muß auch bei gegebenem N und $(N-r)$ eine Lösung sein*.

Diese Behauptung lautet, unter Benutzung von (16, a, b) für ungerade N:

$$(-1)^{r+1} \cdot 2 \sum_{g_1 g_2 \ldots}^{\ldots g_r} \cos \frac{2\pi}{N} t' = (-1)^{(N-r+1)} \cdot 2 \cdot \sum_{g_r+1 \ldots}^{\ldots g_N} \cos \frac{2\pi}{N} t'$$

oder unter Benutzung der Tatsache, daß N ungerade ist,

$$2 \sum_{g_1 g_2 \ldots}^{\ldots g_N} \cos \frac{2\pi}{N} t' = 0.$$

---

* Der Grund hierfür ist folgender: Die Aufgabe, die Eigenwerte zu finden für eine gegebene Zahl N von Atomen und für eine gegebene Zahl $r' = (N-r)$ von *rechts* gerichteten Impulsen ($i_l = +1$) ist identisch mit der Aufgabe, die Eigenwerte zu finden für gegebenes N und eine gegebene *Zahl* r von *links* gerichteten Impulsen ($i_l = -1$). Wie man im einzelnen verfolgen kann, gelten nun alle auf S. 469 bis 473 ausgeführten Betrachtungen *genau so* für r links gerichtete wie für r rechts gerichtete Impulse. Es verschwinden auch hier dieselben Matrixelemente wie dort; die nicht verschwindenden Matrixelemente (A_{ii}, B_{ii}, C_{ii}, C_{ik}) aber sind für r links und r rechts gerichtete Impulse gleich. Somit ergibt sich für gegebenes N und $(N-r)$ genau dasselbe Gleichungssystem (11) wie für gegebenes N und r, und somit auch dieselben Eigenwerte.

Nun kann aber $g_{r+1} \cdots g_N$ immer so „auf Lücke" gewählt werden, daß

$$2 \cdot \sum_{g_1 g_2 \cdots}^{\cdots g_N} \cos \frac{2\pi}{N} t' = 2 \sum_{0,1,2}^{\cdots N-1} \cos \frac{2\pi}{N} t'$$

ist. Es ist aber

$$2 \cdot \sum_{0,1\ldots}^{\cdots N-1} \cos \frac{2\pi}{N} t' = 2 \sum_{0,1\ldots}^{\cdots N-1} \tau^{t'},$$

wenn τ die N-te Einheitswurzel $e^{\frac{2\pi i}{N}}$ ist. Die Summe der N-ten Einheitswurzeln aber muß bekanntlich verschwinden, *q. e. d.*

Für N gerade, r ungerade, verläuft der Beweis analog bis daraufhin, daß man von der zweifachen Vorzeichenmöglichkeit vor der Summe (16a) Gebrauch machen muß.

Für N gerade, r gerade lautet unsere Forderung $\varepsilon_r = \varepsilon_{N-r}$ folgendermaßen:

$$\sum_{g_1 g_2 \cdots}^{\cdots g_r} \cos \frac{\pi}{N} (2t' + 1) = \sum_{g_1'' g_2'' \cdots g_r''}^{g_{r+1}'' \cdots g_{N-r}''} \cos \frac{\pi}{N} (2t' + 1).$$

Dies wird erreicht, wenn die g_i'' so gewählt werden, daß

$$g_i'' = g_i \quad (\text{für } i = 1, 2 \ldots r)$$

und

$$(2 g_{r+1+l}'' + 1) = N - (2 \cdot g_{N-r-l}'' + 1) \text{ ist } \left(\text{für } l = 0, 1 \cdots \frac{N}{2} - r - 1\right);$$

wie man sich leicht überzeugt, kann auch die letztere Bedingung immer auf mindestens *eine* Weise erfüllt werden.

3. Die obige Lösung für ε läßt eine gewisse Deutung zu: Wie oben auseinandergesetzt, zerfällt die Gesamtheit der Gitterterme nach der Störung in N Termsysteme. Wird die Summe der Systemterme als Systemschwerpunkt* bezeichnet, so berechnet sich für das $\bar{t}'$-te System der *Schwerpunkt*:

$$\varepsilon_{S_{\bar{t}'}} = \sum^{\lambda} \varepsilon_\lambda^{(\bar{t}')} = 2 \cdot \cos \frac{2\pi}{N} t', \tag{17}$$

* Eigentlich sollte man besser die Summe der Terme, dividiert durch ihre Anzahl, als Systemschwerpunkt bezeichnen; wir schließen uns hier einer gebräuchlichen, wenn auch nicht korrekten, Ausdrucksweise an.

wo t' eine *ganze* Zahl ist, die in einer *einfachen* Relation zu $\bar{t}'$ steht*. Die Summe erstreckt sich über alle Eigenwerte des $\bar{t}'$-ten Systems. Man kann also sagen: *Vor* der Störung sind die N einzelnen Moleküleigenwerte die Elemente, aus denen sich der Gittereigenwert additiv zusammensetzt. — *Nach* der Störung sind die N Termsysteme oder deren N Schwerpunkte die Elemente, aus denen sich die Störung des Gittereigenwertes additiv zusammensetzen läßt; und zwar wird entsprechend den r Molekülzuständen $i_l = +1$ [bzw. $(N-r)$ Mol.-Zust. $i_l = -1$] die Eigenwertstörung als Summe aus r [bzw. $(N-r)$] Systemschwerpunkten gebildet.

4. Aus der Formel (16) für die Eigenwerte ε geht zugleich auch ihre Vielfachheit hervor. Zur Veranschaulichung der Formel (16) denke man sich die N zyklischen Systeme als N Zellen nebeneinander aufgetragen, wobei jede Zelle charakterisiert sei durch die dem Systemschwerpunkt zugeordnete Energie $\varepsilon_{S\bar{t}'} = 2 \cdot \cos \frac{2\pi}{N} t'$. Auf diese N Zellen sind nun nach (16) r Individuen zu verteilen auf alle möglichen Arten, bei denen die Zellen 0fach oder 1fach besetzt sind. Jeder Verteilung der r Individuen entspreche dann eine Summe von r Schwerpunktsenergien und damit ein Eigenwert ε (Darstellung A).

Nun ist aber zu berücksichtigen, daß wegen $\cos \frac{2\pi}{N} t' = \cos \frac{2\pi}{N} (N - t')$ den Zellen immer paarweise *gleiche* Schwerpunktsenergien zuzuordnen sind. Physikalisch bedeutet diese paarweise Gleichheit der je zwei Zellen zugeordneten Energien eine gewisse zweifache Entartung unter den N Systemen, die in der Äquivalenz der beiden Achsenrichtungen der linearen Kette ihren Grund hat. Wenn die Zellen *nur* durch den Wert der ihnen zugeordneten Systemenergie charakterisiert werden, kann die Zellenzahl also von N auf $\frac{N}{2}$ (bzw. $\frac{N}{2} + 1$) reduziert werden, für N gerade, r gerade (bzw. r ungerade); von N auf $\frac{N+1}{2}$, für N ungerade** (die Zellen-

---

* Für N ungerade, $r = 2$ ist $t' = \frac{\bar{t}'}{2}$ für gerade $\bar{t}'$, $t' = \frac{N - \bar{t}'}{2}$ für ungerade $\bar{t}'$, wie im Anhang S. 488 bewiesen. Dieselbe Beziehung ließ sich auch an den durchgerechneten Beispielen für $r = 3$ verifizieren. Die Aufstellung der allgemein gültigen Beziehung ist mir bisher nicht gelungen; doch sei ausdrücklich betont, daß sämtliche Resultate von dieser Frage *unabhängig* sind, die nur für die Deutung eine Rolle spielt.

** Für N ungerade entspricht der Energie $\cos \frac{0 \cdot 2\pi}{N}$ nur *eine* Zelle; für N gerade, r ungerade entspricht der Energie $\cos \frac{0 \cdot 2\pi}{N}$ und $\cos \pi$ nur *eine* Zelle; alle anderen Zellen haben paarweise gleiche Energien (siehe Fig. 3).

nummer heiße nunmehr t'); gleichzeitig aber können jetzt in jeder Zelle 0, 1 oder 2 Individuen sich befinden (Darstellung B, siehe Fig. 3). Auch jetzt entspricht jede dieser Verteilungen wiederum einer Summe von r Energien und damit einem Gittereigenwert; außerdem hat diese Darstellungsweise die Eigenschaft, daß verschiedenen Verteilungen im allgemeinen *verschiedene* Gittereigenwerte entsprechen. Aus der Äquivalenz der beiden Darstellungsarten ist leicht zu folgern, daß Entartungen auftreten und wie sich diese auf die Eigenwerte verteilen.

Zunächst ist aus der Darstellung A zu ersehen, daß im ganzen $\binom{N}{r}$ Eigenwerte existieren, da nach Voraussetzung jeder Verteilung in Darstellung A ein Eigenwert entspricht; aus der Darstellung B geht hervor, daß die Anzahl der *verschiedenen* Eigenwerte kleiner als $\binom{N}{r}$ ist; hieraus folgt allgemein das Auftreten von Entartungen von Gittereigenwerten. — Im einzelnen: Ist ein Eigenwert in Form einer Verteilung in Darstellung B vorgegeben*, so entspricht sein Entartungsgrad der Anzahl der Verteilungen in Darstellung A, die bei der Reduktion der Zellenzahl in die vorgegebene Verteilung in Darstellung B übergehen. Beachtet man nun, daß jede Zelle in Darstellung B (bis auf $\cos 0$ und $\cos \pi$) äquivalent ist einem Zellen*paar* in Darstellung A, so ist es klar, daß in der vorgegebenen Verteilung in (B) *einfach* besetzte Zellen zwei Entstehungsmöglichkeiten, 0fach und 2fach besetzte Zellen nur eine Entstehungsmöglichkeit ihrer Besetzung haben. — Hieraus ist der Entartungsgrad zu entnehmen:

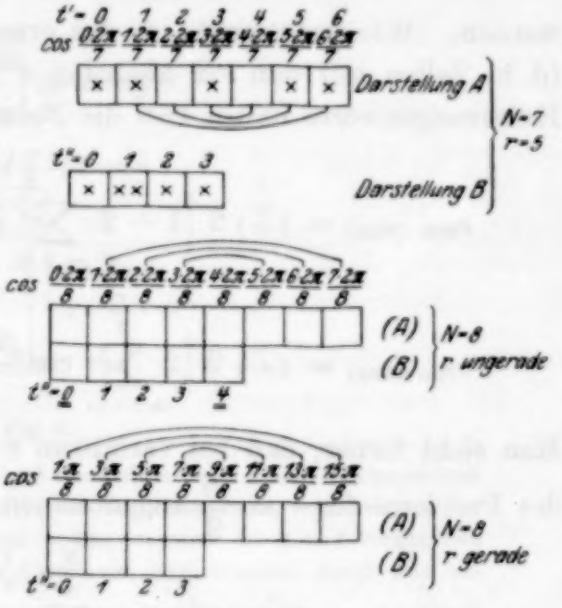


Fig. 3.

Ist ein Eigenwert der linearen Kette vermittels (16) in Form einer Verteilung in Darstellung B vorgegeben, und beträgt in dieser Verteilung die Zahl der einfach besetzten Zellen σ (abgesehen von den immer einfach besetzten Zellen $\cos 0$ und $\cos \pi$), so ist der Entartungsgrad des Gittereigenwertes $g = 2^{\sigma}$.

* Wir wollen dies jetzt im folgenden immer annehmen.

§ 4. Anwendung auf das thermodynamische Problem. Unser besonderes Interesse haben gemäß dem Sinne unseres Problems die Extrema der Gittereigenwerte. Beschränken wir uns einfachheitshalber auf gerade N, so ist aus (16a, b) zu ersehen, daß die Eigenwerte ihrer Größe nach symmetrisch zur 0-Achse liegen und daß sie in Abhängigkeit von r symmetrisch zu $r = \frac{N}{2}$ verteilt sind (siehe Fig. 4). Die Zahl der Moleküle in der Kette, N, sei eine große Zahl und ein für allemal vorgegeben. Bei einem bestimmten $r < N$ werden die extremen Eigenwerte dann erhalten werden, wenn in der Darstellung B möglichst viel Zellen mit möglichst großer Energie besetzt werden. Wie man sieht, ist das erreicht, wenn die $r/2$ *ersten* Zellen (d. h. Zellen mit den $r/2$ kleinsten t'') doppelte Besetzung haben*; die Extremeigenwerte haben also die Form:

Fig. 4.

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Min (Max)}} &= (\overline{+})\, 2 \left\{ 1 + 2 \sum_{t''=1,2\ldots}^{\ldots \frac{r-1}{2}} \cos \frac{2\pi}{N} t'' \right\} \text{ für ungerade } r, \\ \varepsilon_{\text{Min (Max)}} &= (\overline{+})\, 2 \left\{ 2 \sum_{0,1\ldots}^{\ldots \frac{r}{2}-1} \cos \frac{(2t''+1)\pi}{N} \right\} \text{ für gerade } r. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Man sieht ferner, daß bei variablem r die beiden extremsten Eigenwerte des Problems für $r = \frac{N}{2}$ angenommen werden, und zwar:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Min (Max}} &= (\overline{+})\, 2 \left\{ 1 + 2 \sum_{1,2\ldots}^{\ldots \frac{N}{4}-\frac{1}{2}} \cos \frac{2\pi t''}{N} \right\} \text{ für ungerade } \frac{N}{2}, \\ \varepsilon_{\text{Min (Max)}} &= (\overline{+})\, 2 \left\{ 2 \sum_{0,1\ldots}^{\ldots \frac{N}{4}-1} \cos \frac{\pi(2t''+1)}{N} \right\} \text{ für gerade } \frac{N}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Außerdem ist ersichtlich, daß alle Extrema *einfache* Eigenwerte sind, da alle Zellen $\left(\text{bis auf } \cos \frac{0 \cdot 2\pi}{N}\right)$ doppelt besetzt sind.

Das Gegenteil, nämlich die maximale Entartung, tritt auf, wenn r Zellen einfach besetzt sind; auch hier wieder tritt die maximalste Ent-

* Für *un*gerade r ist die erste Zelle einfach, die folgenden $[r/2]$ Zellen doppelt besetzt.

artung, die bei einer vorgegebenen Verteilung vorkommen kann, für $r = \frac{N}{2}$ ein, sie beträgt $g_{\text{Max}} = 2^{N/2}$; der dazugehörige Eigenwert ist gleich Null.

Es kommt noch hinzu, daß bei vorgegebenem N und r auch in der Darstellung B noch verschiedene Verteilungen denselben Eigenwert liefern können. Dies ist z. B. der Fall für $r = \frac{N}{2}$ bei dem betrachteten Eigen-

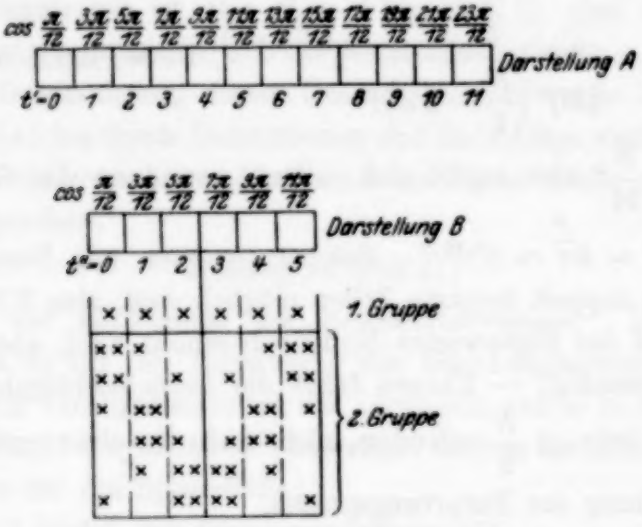


Fig. 5.

Alle Verteilungen, die zur Scheidewand der Zellen $t'' = 2$ und 3 symmetrisch liegen, ergeben den Eigenwert Null; denn dann entspricht, wie man aus der Figur sieht, jedem positiven ein negativer Cosinuswert. Ist $d = 1$ vorgegeben (zweite Gruppe), so wird derselbe Eigenwert Null erhalten durch alle Anordnungen, bei denen von $\frac{N}{4} = 3$ Zellen $d = 1$ doppelt besetzt, $d = 1$ nullfach und $\frac{N}{4} - 2d = 1$ einfach besetzt sind. Diese Anzahl beträgt $= \frac{3!}{1!\,(3-2)!\,1!} = 6$, wie an der Figur zu sehen.

wert Null, welcher erhalten wird durch *alle* Verteilungen, welche im Falle geraden r's symmetrisch zur Scheidewand der Zellen $t'' = \frac{N}{4} - 1$ und $t'' = \frac{N}{4}$ angeordnet sind. Denn dann entspricht jedem $\cos \frac{(2t''+1)\pi}{N}$ ein $-\cos \frac{\pi(2t''+1)}{N}$ (siehe Fig. 5: Beispiel $N = 12$). Diese symmetrischen Verteilungen können geordnet werden nach Gruppen, welche durch die Anzahl der doppelt besetzten Zellen charakterisiert sind. Wird die

Anzahl der doppelt besetzten Zellen auf einer Seite mit d bezeichnet, so ist die Anzahl der Verteilungen in einer Gruppe gleich $\frac{\frac{N}{4}!}{d!\left(\frac{N}{4}-2d\right)!\,d!}$, und wenn man berücksichtigt, daß der Entartungsgrad jeder Verteilung in Darstellung B $g = 2^{\sigma}$ beträgt, wo $\sigma = \left(\frac{N}{2}-4d\right)$ die Zahl der einfach besetzten Zellen ist, so ist der Entartungsgrad einer Gruppe von Verteilungen: $g_{Gr} = \frac{\frac{N}{4}!}{(d!)^2\left(\frac{N}{4}-2d\right)!} \cdot 2^{\left(\frac{N}{2}-4d\right)}$. Diese Funktion hat ihr Maximum bei $d = \frac{N}{24}$; hier ergibt sich unter Anwendung der Stirlingschen Formel: $g_{Gr}^{(Max)} \sim 6^{\frac{N}{4}} \sim 2^{0{,}65\,N}$. Solcher Gruppen von Verteilungen gibt es so viele, als doppelt besetzte Zellen möglich sind, also $N/8$, so daß der Entartungsgrad des Eigenwertes Null noch erhöht wird, aber nicht mehr größenordnungsmäßig. — Ebenso führt die Berücksichtigung der Eigenwerte Null, die bei $r \neq \frac{N}{2}$ auftreten, nicht mehr zu einer größenordnungsmäßigen Erhöhung des Entartungsgrades.

Die vorhergehenden Betrachtungen können zu folgender Aussage über die Verteilung der Eigenwerte und ihrer Entartungen zusammengefaßt werden: Die überwiegende Anzahl der Eigenwerte befindet sich in der Nachbarschaft der Nullachse und besonders in der Nachbarschaft von $r = \frac{N}{2}$. Die „mittleren" Eigenwerte sind hochgradig entartet, die Extrema sind einfach. Der Entartungsgrad der mittleren Eigenwerte ist durchaus von thermodynamisch merkbarer Größenordnung. Wird nämlich für den eben betrachteten „mittelsten" Term der linearen Kette die Entropie gebildet, so ergibt sich $S \sim 0{,}65\,N \cdot \frac{R}{N} \log 2$, eine experimentell feststellbare Größe.

Auf Grund der Analyse der Terme der linearen Kette und ihres Entartungsgrades ist also zur Frage der Nullpunktsentropie folgendes zu bemerken: Das betrachtete Beispiel zeigt, daß *entgegen* der Schottkyschen Behauptung Zustände vorkommen, deren Entartungsgrad zu thermodynamisch feststellbaren Entropien führt; das Auftreten dieser Entartungen beruht auf der Begünstigung der Richtungsentartung der Moleküle durch

die symmetrische Anordnung ihrer Lage. Der energetisch tiefste Zustand, welcher für die Entropie am absoluten Nullpunkt ausschlaggebend ist, ist im Modell der linearen Kette einfach, die Nullpunktsentropie also gleich Null.

Ob in anderen Fällen (z. B. im Modell des kubischen Gitters) hochgradig entartete Terme als unterste Terme vorkommen, bleibt noch nachzuprüfen.

Bei einem kubischen Gitter, dessen Atome keinen Bahnimpuls, aber einen Spin besitzen, hat der unterste Term den Entartungsgrad $(N+1)$; die Nullpunktsentropie ist also $S_0 = k \log (N+1)$, eine von Null verschiedene, aber experimentell schwer feststellbare Größe.

Bei der Durchführung dieser Untersuchungen wurde ich von Herrn Professor F. Reiche durch Diskussionen und Ratschläge vielfach gefördert; ich möchte nicht versäumen, ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Anhang zu Teil III.

Methode zur Berechnung der Eigenwertstörungen. Die allgemeine Lösung (16, a, b) für die Eigenwerte des Gleichungssystems (11) wurde gefunden durch Verallgemeinerung der Lösungen, welche in einigen Spezialfällen ($r = 1, 2, 3, 4$) systematisch berechnet werden konnten. Zunächst die Berechnungen für die Spezialfälle:

Für $r = 1$ lautet das Gleichungssystem (11):

$$-\varepsilon \cdot a(f) + \{a(f+1) + a(f-1)\} = 0. \tag{20}$$

Durch den Ansatz $a = e^{\frac{2\pi i}{N} t (f-1)}$ erhält man:

$$-\varepsilon + e^{\frac{2\pi i}{N} t} + e^{-\frac{2\pi i}{N} t} = 0, \quad \varepsilon = 2 \cos \frac{2\pi}{N} t, \tag{21}$$

wo $t = 0, 1 \ldots N-1$ ist.

Für $r = 2$ lautet das Gleichungssystem (11):

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } f_1 + 1 = f_2\colon -\varepsilon \cdot a(f_1 f_2) + \{a(f_1 - 1, f_2) + a(f_1, f_2 + 1)\} = 0, \\ &\text{für } f_1 + 1 \neq f_2\colon -\varepsilon \cdot a(f_1 f_2) + \{a(f_1 + 1, f_2) + a(f_1 - 1, f_2) \\ &\qquad\qquad + a(f_1, f_2 + 1) + a(f_1, f_2 - 1)\} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Das Gleichungssystem zerfällt also in zwei Gruppen von Gleichungen, die sich durch die Zahl der in ihnen auftretenden Unbekannten unterscheiden. Das ganze Gleichungssystem besitzt $\binom{N}{2}$ Gleichungen; die erste Gruppe N Gleichungen, die zweite Gruppe $\frac{N(N-3)}{2}$ Gleichungen.

Die Reihenfolge der Unbekannten $a(f_1 f_2)$ im Gleichungssystem und damit auch in der zugehörigen Determinante soll so gewählt werden, daß bestimmte Ausgangsverteilungen (f_1, f_2) in N-maliger zyklischer Vertauschung der f_t durch die ganze Kette wandern mit konstantem $(f_2 - f_1)$, nämlich:

$$\left.\begin{array}{l} a(12),\quad a(23),\quad a(34),\ \ldots\ldots\ a(N-1, N),\ a(N\,1); \\ a(13),\quad a(24),\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ a(N-1, 1),\ a(N\,2); \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \text{und so fort bis} \\ a\left(1\,\frac{N+1}{2}\right),\ a\left(2\,\frac{N+3}{2}\right),\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ a\left(N, \frac{N-1}{2}\right). \end{array}\right\} \quad (23)$$

Es bilden sich also auf diese Weise $\frac{N-1}{2} = n$ Zyklen von N Unbekannten (hierbei ist angenommen, daß $N = 2n + 1$ *ungerade* ist, da sonst Kommensurabilitäten auftreten, die Zusatzbetrachtungen erfordern; vgl. Schluß des Anhangs). — Die Determinante des Gleichungssystems ist bei dieser Anordnung zusammengesetzt aus lauter quadratischen Matrizen, welche Zyklanten sind, und hat im übrigen ein Aussehen, wie es z. B. die folgende Fig. 6 für $N = 11$, $r = 2$ zeigt. — Wie schon Gleichung (22) erkennen läßt, kommen in den ersten N Zeilen wegen der Nachbarschaft von f_1 und f_2 nur zwei Elemente 1 vor, in den übrigen Zeilen vier Elemente 1. Von Null verschiedene Elemente stehen nur in den Matrizen der Diagonale und den benachbarten Matrizen drüber und drunter; die Diagonalmatrizen enthalten nur $-\varepsilon$ in der Hauptdiagonale, die Nachbarmatrizen haben eine Zyklantenform, wie sie die folgende Fig. 6 zeigt: die 1en stehen in der Hauptdiagonale und einer benachbarten Nebendiagonale; eine Ausnahme bildet die Zyklante rechts unten, welche um einen halben Zyklus verschoben ist.

Um die Wurzeln ε des Gleichungssystems (22) oder der zugehörigen Determinante zu berechnen, wird die Determinante reduziert durch den Ansatz

$$\left.\begin{array}{llll} a(12) = x^{\mathrm{I}} \cdot \tau_t^0, & a(23) = x^{\mathrm{I}} \cdot \tau_t^1, & \ldots & a(N\,1) = x^{\mathrm{I}} \cdot \tau_t^{N-1}; \\ a(13) = x^{\mathrm{II}} \cdot \tau_t^0, & a(24) = x^{\mathrm{II}} \cdot \tau_t^1, & \ldots & a(N\,2) = x^{\mathrm{II}} \cdot \tau_t^{N-1}, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\

Wie man sieht, reduziert sich die Zahl der Unbekannten $a(f_1 f_2)$, welche ursprünglich $\frac{N(N-1)}{2}$ betrug, durch diesen Ansatz auf den N-ten Teil, nämlich auf $x^1 \ldots x^n$.

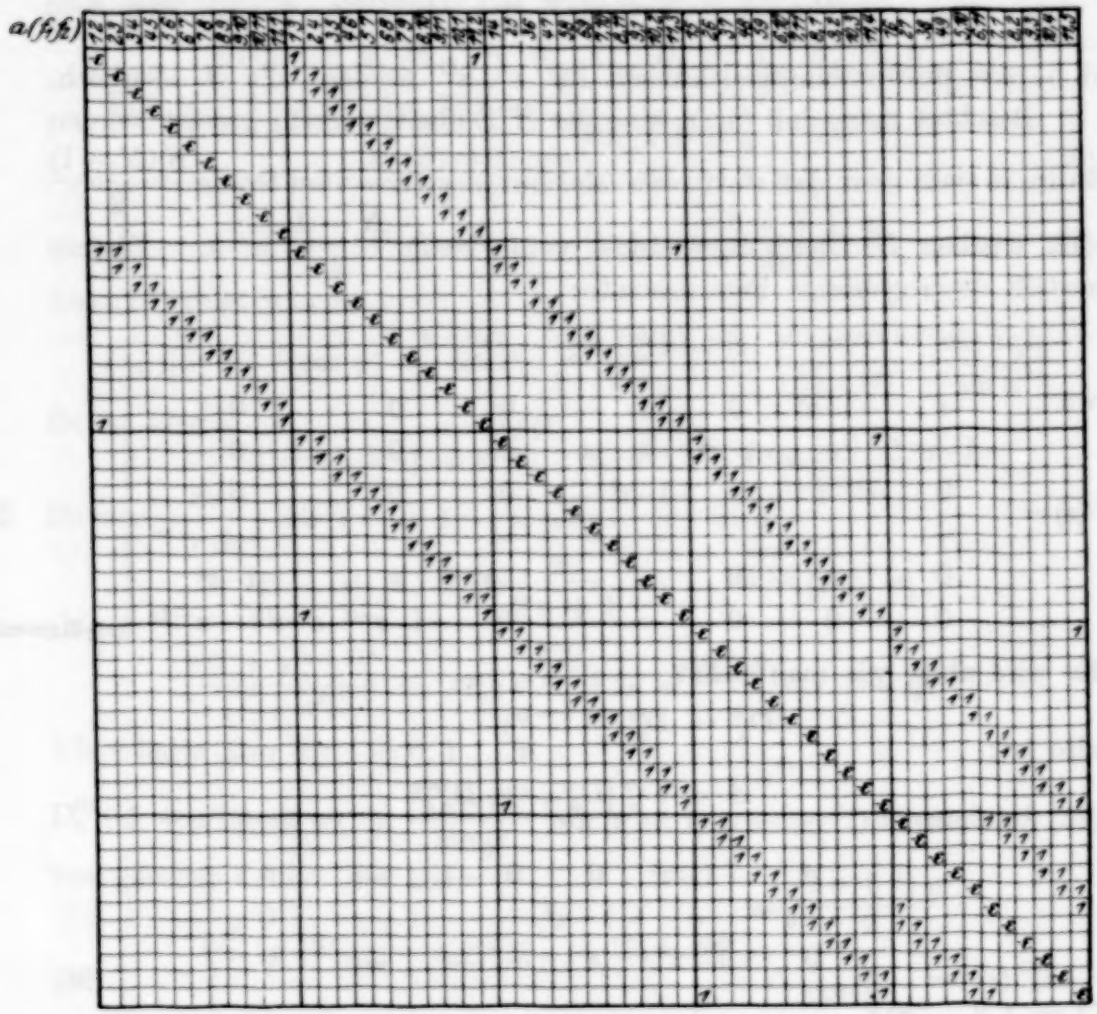


Fig. 6. Die Zellen, welche frei sind, enthalten *verschwindende* Elemente.

Gleichzeitig reduziert sich die Zahl der Gleichungen auch auf den N-ten Teil, dadurch, daß bei diesem Ansatz (24) N Gleichungen, welche durch zyklische Permutation der Unbekannten auseinander hervorgehen, *identisch* werden. Z. B. lauten die ersten Gleichungen der Determinante

$$\begin{aligned} -\varepsilon \cdot a(12) + a(13) + a(N2) &= 0, \\ -\varepsilon\, a(23) + a(24) + a(13) &= 0, \\ -\varepsilon\, a(34) + a(35) + a(24) &= 0, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots &; \end{aligned}$$

durch den Ansatz (24) nehmen sie die Form an:

$$\begin{aligned} -\varepsilon\cdot x^{\mathrm{I}} + x^{\mathrm{II}}(1+\tau_t^{N-1}) &= 0,\\ \tau_t^1\{-\varepsilon x^{\mathrm{I}} + x^{\mathrm{II}}(1+\tau_t^{N-1})\} &= 0,\\ \tau_t^2\{-\varepsilon\cdot x^{\mathrm{I}} + x^{\mathrm{II}}(1+\tau_t^{N-1})\} &= 0,\\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots &;\end{aligned}$$

d. h. die Bestimmungsgleichungen für $x^{\mathrm{I}}, x^{\mathrm{II}}$ werden alle N identisch.

Beachtet man, daß für τ_t eine der N Einheitswurzeln gesetzt werden kann, so sieht man, daß statt *eines* Gleichungssystems vom Grade $\frac{N(N-1)}{2}$ sich ergeben N Gleichungssysteme vom Grade $\frac{N-1}{2} = n$. Ebenso zerfällt die zugehörige Determinante:

$$\Delta = D_n^0 \cdot D_n^1 \cdots D_n^{N-1},$$

wo

$$D_n^{(t)}(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \varepsilon & -1-\tau^t & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0\\ -1-\tau^{-t} & \varepsilon & -1-\tau^t & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0\\ 0 & -1-\tau^{-t} & \varepsilon & -1-\tau^t & \cdots & 0 & 0 & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & -1-\tau^{-t} & \varepsilon & -1-\tau^t\\ 0 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 & -1-\tau^{-t} & \varepsilon-\tau^{tn}-\tau^{-tn} \end{vmatrix}_{(n^2\text{-Elemente})}. \tag{25}$$

Es wird aber, wie man sieht:

$$D_n^{(t)} = D_n^{(2n+1-t)};$$

also ist:

$$\Delta = D_n^0 (D_n^1 \ldots D_n^n)^2.$$

Setzt man*

$$A_\lambda^{(t)}(\varepsilon) = \begin{vmatrix} \varepsilon & -1-\tau^t & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0\\ -1-\tau^{-t} & \varepsilon & -1-\tau^t & \cdots & \cdots & \cdots & 0\\ 0 & -1-\tau^{-t} & \varepsilon & \cdots & \cdots & \cdots & 0\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \varepsilon & -1-\tau^t\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & -1-\tau^{-t} & \varepsilon \end{vmatrix}_{(\lambda^2\text{-Elemente})} \tag{26}$$

$(\lambda = 1, 2 \ldots n)$

so wird für $A_0^{(t)}(\varepsilon) = 1$

$$A_\lambda^{(t)} = \varepsilon A_{\lambda-1}^{(t)} - |1+\tau^t|^2 A_{\lambda-2}, \tag{27}$$

$$\begin{aligned} D_n^{(t)} &= (\varepsilon - \tau^{tn} - \tau^{-tn}) A_{n-1}^{(t)} - |1+\tau^t|^2 A_{n-2}^{(t)},\\ &= A_n^{(t)} - (\tau^{tn} + \tau^{-tn}) A_{n-1}^{(t)}. \end{aligned} \tag{28}$$

* Nachdem ich die Lösung für das Gleichungssystem (11) gefunden hatte, teilte mir Herr Prof. Issai Schur, der von meinem Problem erfahren hatte, für den Spezialfall $r = 2$ liebenswürdigerweise einen eleganten Beweis mit, den ich S. 487 wiedergebe.

Man setze: $$A_\lambda^{(t)}(|1+\tau^t|\,y) = |1+\tau^t|^\lambda B_\lambda^{(t)}(y).$$

Dann folgt aus (27):

$$B_\lambda^{(t)}(y) = y\,B_{\lambda-1}^{(t)} - B_{\lambda-2}^{(t)} \tag{29}$$

mit $B_0^{(t)} = 1$, $B_1^{(t)} = y$. Daher hängen die $B_\lambda^{(t)}$ von t nicht mehr ab, man setze $B_\lambda^{(t)}(y) = B_\lambda(y)$. Die Rekursionsformel lautet:

$$B_\lambda(y) = y \cdot B_{\lambda-1} - B_{\lambda-2}; \quad B_0 = 1 \quad B_1 = y.$$

Für $y = 2\cos\varphi$ folgt hieraus:

$$B_\lambda(2\cos\varphi) = \frac{\sin(\lambda+1)\varphi}{\sin\varphi}, \tag{30}$$

$$A_\lambda^{(t)}(|1+\tau^t|\,2\cos\varphi) = |1+\tau^t|^\lambda \frac{\sin(\lambda+1)\varphi}{\sin\varphi}. \tag{31}$$

Aus (28) folgt wieder:

$$D_n^{(t)}(|1+\tau^t|\cdot 2\cos\varphi) = |1+\tau^t|^n \left\{\frac{\sin(n+1)\varphi}{\sin\varphi} - \frac{\tau^{nt}+\tau^{(n+1)t}}{|1+\tau^t|}\cdot\frac{\sin n\varphi}{\sin\varphi}\right\}.$$

Es ist aber:

$$1+\tau^t = 1 + e^{\frac{2\pi i t}{2n+1}} = e^{\frac{\pi i t}{2n+1}} \cdot 2\cos\frac{\pi t}{2n+1}.$$

Da $\cos\dfrac{\pi t}{2n+1}$ für $t = 0, 1 \cdots n$ positiv ist, wird

$$|1+\tau^t| = 2\cos\frac{\pi t}{2n+1} = e^{-\frac{\pi i t}{2n+1}}(1+\tau^t),$$

also

$$\frac{\tau^{nt}+\tau^{(n+1)t}}{|1+\tau^t|} = \tau^{nt}\cdot e^{\frac{\pi i t}{2n+1}} = e^{\frac{2nt+t}{2n+1}\pi i} = (-1)^t.$$

Ich erhalte also für $t = 0, 1 \ldots n$

$$D_n^{(t)}(|1+\tau^t|\,2\cos\varphi) = \frac{|1+\tau^t|^n}{\sin\varphi}\{\sin(n+1)\varphi - (-1)^t\sin n\varphi\}. \tag{32}$$

Für gerades t führt das auf

$$D_n^{(t)}\left(4\cos\frac{\pi t}{2n+1}\cos\varphi\right) = |1+\tau^t|^n \frac{\cos\dfrac{(2n+1)\varphi}{2}}{\cos\dfrac{\varphi}{2}},$$

für ungerades t auf

$$D_n^{(t)}\left(4\cos\frac{\pi t}{2n+1}\cos\varphi\right) = |1+\tau^t|^n \frac{\sin\dfrac{(2n+1)\varphi}{2}}{\sin\dfrac{\varphi}{2}}.$$

Die Wurzeln von $D_n^{(t)}(\varepsilon) = 0$ sind daher für gerades t die Größen:

$$\left.\begin{aligned}&\text{a)}\quad \varepsilon_\lambda^{(t)} = 4\cos\frac{\pi t}{2n+1}\cdot\cos\frac{(2\lambda+1)\pi}{2n+1}\ (\lambda = 0, 1 \ldots n-1),\\ &\text{für ungerades } t \text{ die Größen:}\\ &\text{b)}\quad \varepsilon_\lambda^{(t)} = 4\cos\frac{\pi t}{2n+1}\cdot\cos\frac{2\lambda\pi}{2n+1}\ (\lambda = 1, 2 \ldots n).\end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Nun ist für gerades t:

$$4\cos\frac{\pi t}{2n+1}\sum_{0,1\ldots}^{\ldots n-1}\cos\frac{(2\lambda+1)\pi}{2n+1} = +2\cos\frac{\pi t}{2n+1}$$
$$= +2\left\{\cos\frac{2\pi}{2n+1}\left(\frac{t}{2}\right)\right\},$$

für ungerades t:

$$4\cos\frac{\pi t}{2n+1}\sum_{1,2\ldots}^{\ldots n}\cos\frac{2\lambda\cdot\pi}{2n+1} = -2\cos\frac{\pi t}{2n+1}$$
$$= +2\left\{\cos\frac{2\pi}{2n+1}\left(\frac{2n+1-t}{2}\right)\right\}.$$

Wie man sieht, ist die Summe der Eigenwerte eines Systems (t) in beiden Fällen von der Form $+2\cdot\cos\frac{2\pi}{N}\cdot t'$, wo t' eine *ganze* Zahl ist, die mit t in der obigen einfachen Relation steht. Damit ist für diesen Fall ($r=2$) der Beweis für die Behauptung auf S. 478 des Textes erbracht.

Ferner ist ersichtlich, daß sich die beiden obigen Formeln (33) für die Eigenwerte ε darstellen lassen in der Form [siehe Formel (16)] für *gerade* t:

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_\lambda^{(t)} &= -2\left\{\cos\frac{2\pi\left[(n-\lambda)+\frac{t}{2}\right]}{2n+1}+\cos\frac{2\pi\left[(n-\lambda)-\frac{t}{2}\right]}{2n+1}\right\}\\ &= -2\sum_{g_1}^{g_2}{}'\cos\frac{2\pi\cdot t'}{2n+1},\end{aligned}\right\}$$

für *ungerade* t:

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon_\lambda^{(t)} &= -2\left\{\cos\frac{2\pi\ \ n-\left[\frac{t}{2}\right]+\lambda\right]}{2n+1}+\cos\frac{2\pi\left[n-\left[\frac{t}{2}\right]-\lambda\right]}{2n+1}\right\}\\ &= -2\sum_{\bar g_1}^{\bar g_2}{}'\cos\frac{2\pi\cdot t'}{2n+1},\end{aligned}\right\}\quad(34)$$

wo $g_1<g_2$ und $\bar g_1<\bar g_2$ zwei ganze Zahlen zwischen $0\ldots N-1$ sind. Für *gerade* N und $r=2$ ergibt sich in ähnlicher Weise:

$$\varepsilon = 2\cdot\sum_{g_1}^{g_2}{}'\cos\frac{\pi}{N}(2t'+1),\quad(35)$$

wo $g_1<g_2$ zwei ganze Zahlen zwischen $0\ldots N-1$ sind.

Für $r = 3$ wurden einzelne Fälle berechnet, nämlich diejenigen, für die $N = 6, 7, 8, 9$ ist. Das Gleichungssystem zerfällt hier in drei Gruppen von Gleichungen, die durch die Anzahl der in einer Gleichung vorkommenden (zugeordneten) Unbekannten $a\,(f_1' f_2' f_3')$ charakterisiert sind; die erste Gruppe enthält zwei, die zweite Gruppe vier, die dritte Gruppe sechs Unbekannte $a\,(f_1' f_2' f_3')$ in je einer Gleichung. Ebenso wie für $r = 2$ wurden auch hier die Unbekannten $a\,(f_1 f_2 f_3)$ in Zyklen von N Unbekannten angeordnet, welche dadurch entstehen, daß vorgegebene Ausgangsverteilungen $f_1 f_2 f_3$ bei zyklischer Permutation der f_i durch die ganze Kette wandern bei konstantem $(f_2 - f_1)$ und $(f_3 - f_2)$. Demgemäß setzt sich auch hier die Determinante, wie oben, aus Zyklanten zusammen. Daher wird auch für $r = 3$ die Determinante des Gleichungssystems (11) in analoger Weise wie auf S. 485 in ein Produkt von N Teildeterminanten zerlegt durch den Ansatz für die Unbekannten $a^{(t)}_{\mu,\nu} = x^{(\mu)} \cdot \tau_t^{\nu-1}$, wo $\tau_t^N = 1$ ist und t von $0 \ldots N-1$ und r von $1 \ldots N$ läuft.

Hier sei das am Beispiel $N = 7$, $r = 3$ erläutert. Nach dem angeführten Anordnungsprinzip erhält die Determinante eine Anordnung der Elemente, wie es Fig. 7 (S. 491) zeigt.

Nach der Reduktion ergibt sich hieraus folgende fünfreihige Determinante:

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & 1 & 0 & \tau^6 & 0 \\ 1 & -\varepsilon & 1 & \tau^5 & \tau^6 \\ 0 & 1 & -\varepsilon & 1 & (\tau + \tau^5) \\ \tau & \tau^2 & 1 & -\varepsilon & 1 \\ 0 & \tau & (\tau^2 + \tau^6) & 1 & (-\varepsilon + \tau^2 + \tau^5) \end{vmatrix} = 0, \quad (36)$$

mit den Wurzeln:

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon = {} & 2\left\{1 + 2\cos\frac{2\pi}{7}\right\}(1) \quad 2\left\{1 + 2\cos\frac{4\pi}{7}\right\}(1) \quad 2\left\{1 + 2\cos\frac{6\pi}{7}\right\}(1) \\ & 2\left\{1 + \cos\frac{2\pi}{7} + \cos\frac{4\pi}{7}\right\}(4) \quad 2\left\{1 + \cos\frac{2\pi}{7} + \cos\frac{6\pi}{7}\right\}(4) \quad 2\left\{1 + \cos\frac{4\pi}{7} + \cos\frac{6\pi}{7}\right\}(4) \\ & 2\left\{2\cos\frac{2\pi}{7} + \cos\frac{4\pi}{7}\right\}(2) \quad 2\left\{2\cos\frac{2\pi}{7} + \cos\frac{6\pi}{7}\right\}(2) \quad 2\left\{2\cos\frac{4\pi}{7} + \cos\frac{6\pi}{7}\right\}(2) \\ & 2\left\{2\cos\frac{6\pi}{7} + \cos\frac{4\pi}{7}\right\}(2) \quad 2\left\{2\cos\frac{4\pi}{7} + \cos\frac{2\pi}{7}\right\}(2) \quad 2\left\{2\cos\frac{6\pi}{7} + \cos\frac{2\pi}{7}\right\}(2) \\ & 2\left\{\cos\frac{2\pi}{7} + \cos\frac{4\pi}{7} + \cos\frac{6\pi}{7}\right\}(8). \end{aligned}\right\} \quad (37)$$

Der Entartungsgrad ist neben dem Eigenwert in Klammern beigefügt, in Übereinstimmung mit der auf S. 479 aufgestellten Behauptung.

Für $r = 4$ wurde der Fall $N = 8$ durchgerechnet. Infolge der oben besprochenen Anordnung der $a(f_1 f_2 f_3 f_4)$ ergibt sich auch hier, daß die Determinante aus lauter Zyklanten besteht. Daher führt der analoge Ansatz für die a auch hier zu einer Reduktion der ursprünglichen Determinante auf eine zehnreihige Determinante, deren Wurzeln sich alle darstellen lassen in der Form:

$$\varepsilon = 2\left\{\sum_{g_1 g_2}^{\cdots g_4} \cos\frac{\pi}{8}(2\lambda + 1)\right\}, \tag{38}$$

wo $g_1 < g_2 < \cdots g_4$ vier ganze Zahlen zwischen 0 und 7 sind.

Zum Schluß sei noch auf das Vorkommen von *Entartungen* der *Zyklanten* hingewiesen, das bei der Reduktion der Determinanten für einige der Unbekannten a einen besonderen Ansatz erforderlich macht. — Entartungen der Zyklanten treten immer dann auf, wenn eine bestimmte Anordnung $(f_1 \cdots f_r)$ nicht erst nach N-maliger zyklischer Permutation, sondern schon früher in sich zurückläuft. Das Beispiel $N = 6$, $r = 3$, welches in Fig. 8, S. 491, dargestellt ist, mag das erläutern. Man sieht dort am Rande der Determinante gewisse Matrizen, die nicht eine quadratische, sondern eine rechteckige Form haben. Der Grund liegt darin, daß die Anordnung $(f_1 = 5,\ f_2 = 1,\ f_3 = 3)$ bereits nach zweimaliger zyklischer Permutation der f_i wieder in sich zurückläuft wegen der regelmäßigen Anordnung: $f_i = f_{i-1} + 2$; man erhält nämlich hintereinander: $a(513)$, $a(624)$, $a(135) = a(513)$ ... usw. — Hier muß zur Reduktion der Determinante folgender Ansatz gemacht werden:

$$a(513) = x^{IV}\left(\frac{1 + \tau^2 + \tau^4}{3}\right);\quad a(624) = x^{IV}\left(\frac{\tau + \tau^3 + \tau^5}{3}\right),$$

wo $\tau^6 = 1$ ist. Es ist ersichtlich, daß bei dieser Linearkombination der Einheitswurzeln der Zyklus von 6 auf 2 herabgedrückt wird, wie es gefordert wird. Die reduzierte Determinante hat dann also die Gestalt:

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & 1 & \tau^5 & 0 \\ 1 & -\varepsilon & (1+\tau^4) & \left(\frac{\tau+\tau^3+\tau^5}{3}\right) \\ \tau & (1+\tau^2) & -\varepsilon & \left(\frac{1+\tau^2+\tau^4}{3}\right) \\ 0 & (\tau+\tau^3+\tau^5) & (1+\tau^2+\tau^4) & -\varepsilon\left(\frac{1+\tau^2+\tau^4}{3}\right) \end{vmatrix}. \tag{39}$$

Die Lösungen der Spezialfälle der Gleichung (11), die im Vorhergehenden angegeben wurden, reichen bereits aus, um die allgemeine

Lösung der Gleichung (11) aufzufinden, wenn die auf S. 476—477 aus physikalischen Gründen geforderte Beziehung zwischen den Eigenwerten des

Beispiel: $N = 7$, $r = 3$.

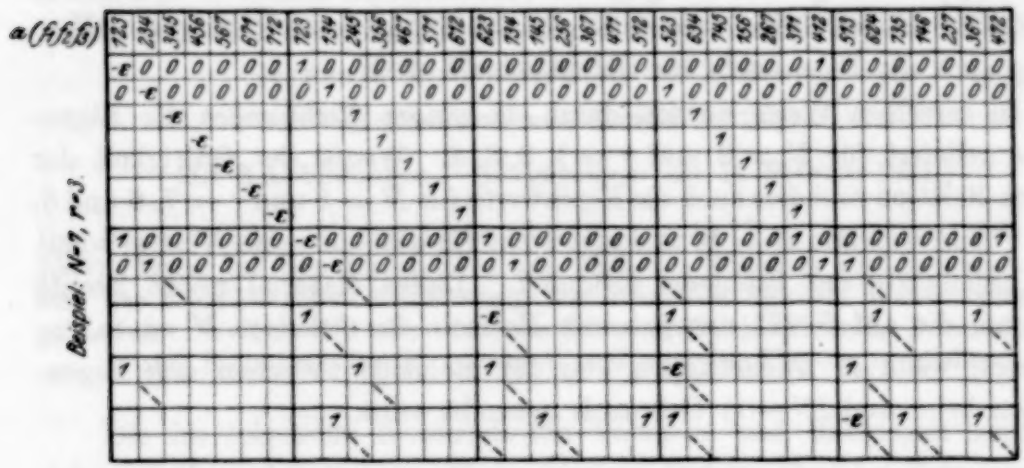


Fig. 7. Die freien Zellen bedeuten Nullen. — Nur die obersten $N = 7$ Zeilen (N 1-Zyklus) sind vollständig angegeben; von den übrigen Zyklen ist jeweils nur die erste Zeile vermerkt.

Beispiel: $N = 6$, $r = 3$.

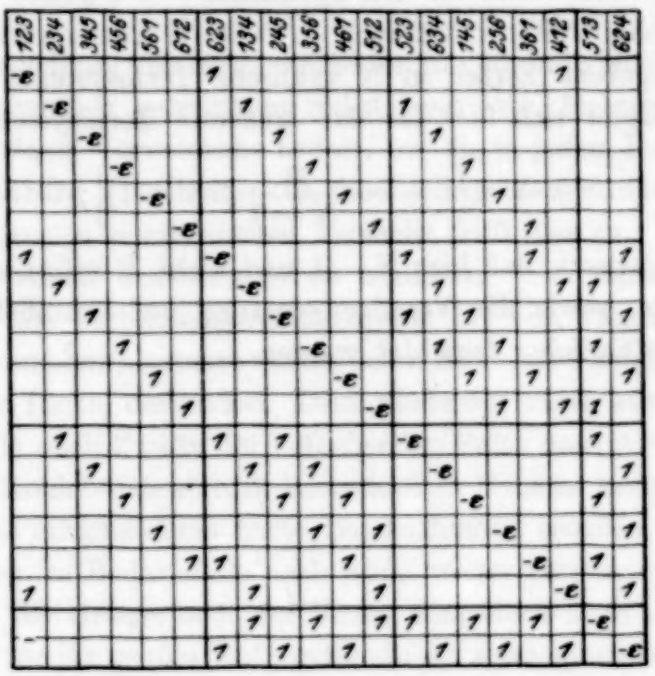


Fig. 8.

Problems benutzt wird. Wie auf S. 476—477 gezeigt wird, müssen die Eigenwerte des Problems symmetrisch zu den Eigenwerten im Falle $r = N/2$ liegen; in anderer Formulierung: Jeder Eigenwert, der sich bei gegebenem N

und r als Lösung ergibt, muß auch bei gegebenem N und $(N-r)$ eine Lösung sein.

Wie oben auseinandergesetzt, können z. B. für $N = 7$ durch die *obigen Rechnungen* alle Eigenwerte angegeben werden für die Fälle $r = 1, 2$ und 3. Wegen der obigen Beziehung zwischen den Eigenwerten sind dies gleichzeitig auch die Eigenwerte für die Fälle $r = 6$, 5 und 4.

In derselben Weise werden durch die *obigen Rechnungen* die Eigenwerte geliefert für $N = 8$ und $r = 1, 2, 3, 4$. Wegen der Gültigkeit der obigen Relation sind dies auch die Eigenwerte für $N = 8$ und $r = 7, 6$ und 5.

Für $N = 7$ und $N = 8$, und erst recht für alle kleineren N, sind somit alle Eigenwerte des Problems gefunden. Dieses Material reicht bereits aus, um die auf S. 476 angegebenen Formeln für *beliebige* N zu extrapolieren, wenn in Zweifelsfällen von der Relation zwischen den Eigenwerten bei r und $(N-r)$ Gebrauch gemacht wird.

Anmerkung bei der Korrektur. Dasselbe Lösungsverfahren scheint anwendbar zu sein auf den Fall der Austauschwechselwirkung der Elektronen eines Gitters, welcher von F. Bloch (l. c.) für das Problem des Ferromagnetismus studiert und für den Spezialfall $r = 1$ gelöst worden ist. — So sieht man ohne weiteres, daß auch im Falle der Austauschwechselwirkung der hier angegebene Zerfall in N zyklische Termsysteme eintritt. Für $r = 2$ z. B. ergibt sich *hier* für das äußerste Termsystem die Lösung:

$$\varepsilon = 4\left\{1 + \cos\frac{\pi}{N-1}(2n+1)\right\};$$

es ist bemerkenswert, daß hier $N-1$ und nicht N selbst auftritt. Über dieses Problem, sowie die Verallgemeinerung auf räumliche Gitter soll demnächst ausführlicher berichtet werden.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Zeemaneffekt an Silicium und den Bandenspektren der Erdalkalifluoride.

Von **Elisabeth von Mathes** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931.)

Der Zeemaneffekt an den Linien $3\,p\,^3P_{012} - 4\,s\,^3P_{012}$ (zwischen 2528 und 2507), ferner bei den Linien 2881 und 3905 des Siliciums wird gemessen und mit der Fowlerschen Einordnung für neutrales Silicium übereinstimmend gefunden. Weiter wird der Zeemaneffekt an Calciumfluorid, Bariumfluorid und Strontiumfluorid gemessen und mit der Theorie verglichen.

Die im folgenden beschriebenen Versuche und Messungen schließen sich an frühere Arbeiten an, die im hiesigen Institut über den Zeemaneffekt gemacht worden sind (man vgl. z. B. Wilhelmy* und Beining**). Es kann daher bezüglich der benutzten optischen Anordnung und des angewendeten Magnetfeldes auf die beiden genannten Arbeiten verwiesen werden. Bekanntlich besteht indes eine Hauptschwierigkeit für die experimentelle Untersuchung von Zeemaneffekten in dem individuellen Verhalten der in das Magnetfeld gebrachten Substanzen bzw. Lichtquellen, so daß es jedesmal lästiger Vorversuche bedarf, bis die in jedem Falle beste oder gar nur brauchbare Anordnung für die Lichtquelle gefunden ist. Auch auf die im folgenden beschriebenen Versuche trifft dies zu. Ich unterlasse es, meine vielfachen Vorversuche zu schildern. Sie führten schließlich dazu, daß für die Verbindungsspektren eine Art von Vakuumbogenlampe nach Back (Trembleur) benutzt wurde, deren Elektroden aus Kohleblättchen von etwa 1 mm Dicke, bestanden. Diese wiederum waren aus Kohlestücken geschnitten, die nach Zusatz der betreffenden Salze nach Art der Dynamokohlen in der Kohlebürstenfabrik Ringsdorff in Mehlem hergestellt worden waren und eine ausgezeichnet harte Beschaffenheit besaßen, so daß ich sie durch Schleifen im Bedarfsfalle noch leicht weiter verdünnen konnte. Ich benutze gerne die Gelegenheit, der Firma Ringsdorff auch an dieser Stelle meinen Dank für ihr großes Entgegenkommen auszusprechen. Es sei noch bemerkt, daß ich bei einer Spannung von 220 Volt mit der Stromstärke so hoch heraufging, daß die Elektroden gerade zu glühen begannen. Trotzdem

* E. Wilhelmy, Ann. d. Phys. **80**, 305, 1926.
** H. Beining, ZS. f. Phys. **42**, 146, 1927.

hielten die Elektroden jedesmal im Durchschnitt 30 Minuten, bevor sie ausgewechselt werden mußten. Glimmer erwies sich unter diesen Umständen als nicht genügend hitzebeständige Isolation gegen die Elektroden des Magnets. Ich benutzte Blättchen aus Quarzglas. Dadurch wurde das Interferrikum freilich auf 7 mm vergrößert. Bei einem Dauerstrom von 14 Amp. erreichte ich so noch ein konstantes Feld von 29000 Gauß (gemessen an Zinklinien). Inhomogenitäten machten sich nur bei kleinen Feldstärken bemerkbar.

1. Silicium. Das Spektrum des Siliciums ist nur zu einem sehr kleinen Teil dem benutzten Spektralapparat* zugänglich. Denn das Silicium hat nur wenige sehr schwache Linien im sichtbaren Gebiet, während der größte Teil des Spektrums im äußersten Ultraviolett liegt. Nur eine charakteristische Gruppe von wenigen starken Linien liegt im nahen Ultraviolett. Diese konnte daher allein den Gegenstand meiner Untersuchungen bilden.

Wie Fowler** zeigt, sind die sechs für die Zeemaneffektuntersuchung vor allem in Betracht kommenden Linien zwischen 2528 und 2507 Å die ersten Glieder einer Triplett-P-Serie. Und zwar schreibt er sie den Termkombinationen

$$3\,p\,{}^3P_{012} - 4\,s\,{}^3P_{012}$$

zu, wo P_0 der Grundterm ist. Die weiteren Glieder dieser Serie liegen im Schumanngebiet. Es sind dies sechs Linien zwischen 1849 und 1836 Å mit den Termkombinationen

$$3\,p\,{}^3P_{012} - 5\,s\,{}^3P_{012}$$

und die Gruppen zwischen 1693 und 1683 Å der Kombinationen

$$3\,p\,{}^3P_{012} - 6\,s\,{}^3P_{012}.$$

Nach Fowler*** gehören sie dem neutralen Si-Atom an.

Als Lichtquelle benutzte ich den Vakuumbogen in der Backlampe, da mit dem Funken, bei den an und für sich nicht sehr scharfen Linien keine befriedigende Linienschärfe zu erhalten war. Als Elektroden dienten kleine Stückchen geschmolzenen Siliciummetalls. Diese wurden auf Korundpulver zu dünnen Blättchen von 0,5 bis 1 mm Dicke geschliffen. Die so erhaltenen kleinen Metallblättchen wurden dann an 3 cm langen Stielen aus Kupferblech durch Umwickeln mit dünnem Kupferdraht befestigt.

---

* Großes Rowlandgitter, Kassetten auf Kreis, Anordnung Runge-Paschen, kein Zusatzspiegel.

** A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 422, 1929.

*** A. Fowler, Phil. Trans. **225**, 36, 1924.

Die Verbindungsstelle wurde mit Silberlot verlötet, wobei der größte Teil des Siliciumblättchens frei blieb. Diese Elektroden wurden in die Elektrodenhalter der Backlampe eingeklemmt. Silicium oxydiert stark im Bogen, so daß es sich in kürzester Zeit mit einer isolierenden Oxydschicht überzieht, die das weitere Zünden des Bogens verhindert. Versuche mit Atmosphären aus Stickstoff und Ammoniak, der zum Trocknen über Chlorkalk geleitet wurde, ergaben eine Verminderung der Oxydation, die aber noch nicht vollkommen hinreichte. Bei Verwendung von Leuchtgas dagegen war die Oxydation so gering, daß die Elektroden während etwa 20 Minuten gleichmäßig brannten. Das in die evakuierte Backlampe einströmende Leuchtgas wurde von einer Ölpumpe abgesaugt und durch das Fenster ins Freie gepumpt. So brannte der Abreißbogen unter einem Druck von ungefähr 10 cm mit 120 Volt Spannung. Photographiert wurde in zweiter Ordnung bei einer Dispersion von 1,3 Å pro Millimeter. Die Belichtungszeiten betrugen 2 bis 3 Stunden. Die benutzte Feldstärke war rund 33000 Gauß.

Die Zeemanaufspaltungen konnten an acht Linien gemessen werden, die alle im Magnetfeld Tripletts bilden. Die nachstehende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Wellenlängen der Linien nach Fowler*. In der zweiten Spalte folgen die Termkombinationen nach Fowlers Deutung. Die nächste Spalte enthält die den Termkombinationen entsprechenden theoretischen Werte der Aufspaltungsgrößen, wie man sie der Aufstellung von Kiess und Meggers** entnehmen kann, und zwar in Bruchteilen der normalen Triplettaufspaltung. Die sechs zur selben Serie gehörenden Linien müssen gleichen Zeemantypus haben. Für die beiden anderen Linien ist, da sie Singulettlinien darstellen sollen, normaler Zeemaneffekt zu erwarten. Dies wird in der Tabelle durch die Zahl 1 ausgedrückt, welche

1	2	3	4
Å	Termkombinationen	theor.	beob.
2506,904	$3p\ {}^3P_1 - 4s\ {}^3P_2$	(0,00), 1,50	(0,00), 1,46
2514,331	$3p\ {}^3P_0 - 4s\ {}^3P_1$		(0,00), 1,47
2516,123	$3p\ {}^3P_2 - 4s\ {}^3P_2$		(0,00), 1,48
2519,210	$3p\ {}^3P_1 - 4s\ {}^3P_1$		(0,00), 1,47
2524,118	$3p\ {}^3P_1 - 4s\ {}^3P_0$		(0,00), 1,48
2528,516	$3p\ {}^3P_2 - 4s\ {}^3P_1$		(0,00), 1,47
2881,585	$3p\ {}^1D_2 - 4s\ {}^1P_1$	(0,00), 1,00	(0,00), 1,01
3905,534	$3p\ {}^1S_0 - 4s\ {}^1P_1$	(0,00), 1,00	(0,00), 1,10

* A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 422, 1929.

** C. C. Kiess u. W. F. Meggers, Tables of theoretical Zeeman Effects. Bur. of Stand. Journ. of Res. **1**, 4, 1928.

eine Lorentzeinheit bedeutet. Die letzte Spalte gibt die gemessenen Aufspaltungsgrößen und damit auch die g-Werte wieder. In Rungescher Bruchform stellt sich der Zeemantypus der Linien 1 bis 6 durch $[(0), \frac{3}{3}]$ dar.

Die beobachteten Zeemanaufspaltungen führen ersichtlich zu derselben Termdeutung, wie sie Fowler aus den Intervallverhältnissen durch Aufstellung von Rydbergserien berechnet hat.

2. Zeemaneffekt der Erdalkalifluoridbanden. Bei seiner Untersuchung der Erdalkalisubhalogenide benutzte Dufour* als Lichtquelle den Sauerstoff-Acetylenbrenner und arbeitete mit einer Feldstärke von 17000 Gauß. Seine Untersuchungen wurden nun mit dem vorteilhafteren Vakuumbogen unter Verwendung der beschriebenen Kohleelektroden, bei höherer Feldstärke und etwas größerer Dispersion wiederholt.

Von den von Johnson** gemessenen und eingeordneten Bandengruppen konnten die Hauptdiagonalen ($\Delta n = 0$) der Kantenschemata im Magnetfeld erhalten werden. Die Nebendiagonalen dagegen besitzen, außer einer, zu geringe Intensität, um in angemessenen Belichtungszeiten zu erscheinen. Die Belichtungszeiten betrugen beim Bariumfluorid 3 Stunden, nach Zwischenschalten eines Kalkspatrhomboeders, um die aufeinanderfallenden π- und σ-Komponenten zu trennen, 5 Stunden. Die intensiveren Calciumfluoridbanden dagegen konnten in $1^1/_2$ bis 2 Stunden erhalten werden. Diese Belichtungszeiten sind ungefähr um das Dreifache größer als bei fehlendem Magnetfeld. Es ist eine auffallende Erscheinung, daß die intensive Färbung des die Fluoriddämpfe enthaltenden Bogens im Augenblick des Einschaltens des Magnetstroms sehr viel schwächer wird, in starkem Feld beinahe verschwindet. Ein elektrisches Moment der Fluoridmoleküle bewirkt vielleicht, daß sie aus dem Feld und damit aus dem Bogen geblasen werden, noch bevor sie zur Emission gelangen. Eine sehr störende Folge davon ist, daß schwächere, entsprechend gelegene Banden von den Kohlebanden vollkommen verdeckt werden. Um das Überwiegen der Kohlebanden möglichst zu vermeiden, verwendete ich eine Bogenspannung von 220 Volt. Die Aufnahmen wurden in erster Ordnung bei einer Dispersion von 2,6 Å pro Millimeter gemacht. Die benutzten Platten waren die im Rot sehr empfindlichen Ilford-Panchromatic. Die Feldstärke wurde aus der Aufspaltung des Zinktripletts 4811, 4722 und 4680 Å, in einigen Fällen auch des Calciumtripletts 6102, 6122 und 6162 Å berechnet.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen stimmen im wesentlichen mit denen von Dufour überein: Bei transversaler Beobachtung wird jede

* A. Dufour, Phys. ZS. **10**, 124, 1909.
** R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 161, 1929.

Kante in ein Quartett aufgespalten; die Aufspaltung von π- und σ-Komponenten ist in den meisten Fällen gleich groß, und zwar durchschnittlich von der Größe der normalen Triplettaufspaltung und ist proportional der Feldstärke.

Alle zu ein und derselben Bandengruppe gehörigen Kanten zeigen innerhalb der Meßgenauigkeit gleiche Aufspaltungsgrößen. Die Abweichungen der gemessenen $\Delta\nu$ von der normalen Triplettaufspaltung $\Delta\nu_n$ dürften im Falle der Strontium- und Bariumfluoride auf Meßfehler zurückzuführen sein, da in den Differenzen kein Gang festzustellen ist. Denn bei den im Verhältnis zu Linien breiten und diffusen Kanten ist es einerseits nicht möglich, das Fadenkreuz der Meßmaschine mit derselben Exaktheit einzustellen, andererseits ist man leicht versucht, zu eng zu messen und das mehr oder weniger, je schwächer oder stärker die Platten belichtet sind. Dasselbe gilt auch für die in Übereinstimmung mit Johnson mit B_2 bezeichnete Bandengruppe des Calciumfluorids. Wie aus Tabelle 1, 2 und 3 zu ersehen ist, sind bei all diesen Banden die Abstände der π- bzw. σ-Komponenten gleich $2 \cdot \Delta\nu_n$. Wir haben hier denselben Effekt wie bei den Zinkhydridbanden, die von Watson und Perkins* untersucht wurden.

Die beiden Polarisationsrichtungen parallel und senkrecht zur Feldrichtung überdecken sich sehr genau, so daß das Aufspaltungsbild das Aussehen von Dubletts hat.

Eine größere als im Bereich der Meßfehler gelegene Abweichung der Aufspaltungen von $\Delta\nu_n$ besteht indes bei den nach Johnson mit B_2' und B_2'' bezeichneten Bandengruppen des Calciumfluorids. Hier bilden die Komponenten, wie auch schon Dufour festgestellt hat, umgekehrte Quartetts, d. h. die σ-Komponenten liegen innerhalb der π-Komponenten. Besonders groß ist der Unterschied der $\Delta\nu_\sigma$ gegen $\Delta\nu_\pi$ bei der Gruppe B_2''. Hier liegen die Komponenten genau symmetrisch zu beiden Seiten der Stelle $\Delta\nu_n$. Bei der Bandengruppe B_2 des Bariumfluorids vermutete Dufour, der sie Bande A nannte, ebenfalls ein umgekehrtes Quartett als Aufspaltungsbild. Diese Vermutung wird durch meine Aufnahmen nicht bestätigt, wie aus der Tabelle 3 ersichtlich ist.

Die einzelnen Komponenten sind verhältnismäßig recht scharf. Alle zeigen auf der der Abschattierung der Banden entgegengesetzten Seite die größere Schärfe. Nur bei der mit B_2' bezeichneten Bandengruppe des Calciumfluorids scheinen die π- und σ-Komponenten innen scharf und nach

* W. Watson u. B. Perkins, Phys. Rev. **30**, 592, 1927.

Tabelle 1. Calciumfluorid.

n'	n''	λ nach Johnson	ν_{vac}	$\Delta\nu_0$	$\Delta\nu_\pi$
			B_2		
0	0	6036,919	16 560,17	0,96	1,00
1	1	34,84	65,87	0,94	0,99
2	2	32,90	71,20	0,97	0,98
3	3	31,095	76,16	0,95	0,97
4	4	29,29	80,84	0,94	0,98
5	5	27,75	85,34	0,96	—
			B_2'		
0	0	6050,78	16 522,23	0,80	0,95
1	1	48,80	27,64	0,73	0,88
2	2	46,893	32,85	0,76	0,89
3	3	45,258	37,32	—	0,89
4	4	43,642	41,74	—	0,91
			B_2''		
0	0	6064,396	16 485,14	0,82	1,22
1	1	62,339	90,73	0,85	1,22
2	2	60,418	95,96	0,84	1,21
3	3	58,624	16 500,84	0,85	1,22
4	4	56,957	05,38	0,83	—
5	5	55,45	09,49	0,84	—

Tabelle 2. Strontiumfluorid.

n'	n''	λ nach Johnson	ν_{vac}	$\Delta\nu_0$	$\Delta\nu_\pi$
			C_1		
0	0	6512,037	15 351,95	1,01	1,01
1	1	08,73	59,74	1,02	0,99
2	2	05,46	67,47	—	1,01
3	3	02,235	75,09	1,02	0,998
4	4	6499,01	82,72	0,99	1,01
5	5	92,88	89,89	0,99	0,99
			C_1'		
0	0	6527,63	15 315,27	—	0,98
1	1	24,203	23,32	—	0,97
2	2	20,835	31,23	—	0,97
			C_2		
0	0	6632,666	15 072,74	1,00	0,95
1	1	29,372	80,23	1,00	0,97
2	2	26,11	87,65	1,005	0,96
3	3	22,917	94,93	1,01	0,94
4	4	19,761	15 102,12	—	0,95

Tabelle 3. Bariumfluorid.

n'	n''	λ nach Johnson	ν_{vac}	$\Delta\nu_\sigma$	$\Delta\nu_\pi$
			C_1'		
0	0	5000,615	19 991,98	1,05	0,89
1	1	03,620	79,97	0,96	0,86
2	2	06,527	68,19	0,99	0,91
3	3	09,421	56,84	1,05	0,96
			C_1	$\Delta\nu_{\sigma\pi}$	
0	0	4992,096	20 026,10	0,81	
1	1	94,943	15,68	0,97	
			B_2		
0	0	4950,767	20 193,27	0,996	0,95
1	1	52,568	85,93	0,99	0,95
2	2	54,281	78,95	1,01	0,95
3	3	55,095	72,34	1,02	—
5	5	58,931	60,02	1,04	—
6	6	60,343	54,29	1,01	—

außen diffus zu sein, d. h. die langwelligere Komponente scheint umgekehrt abschattiert zu sein als in allen übrigen Fällen. Dies würde auf eine Abhängigkeit der Aufspaltung von der Ordnungszahl hindeuten, die, wie gleich noch eingehender zu besprechen sein wird, bei den übrigen Banden nicht vorhanden zu sein scheint. Bei sämtlichen der besprochenen Banden sind die inneren Komponenten der π- bzw. σ-Dubletts, d. h. bei CaFl und SrFl die langwelligeren, bei BaFl die kurzwelligeren, die von beiden intensiveren und breiteren. Die Aufspaltung ist proportional der Feldstärke. Bei einer Feldstärke von 7000 Gauß sind die Komponenten der Calciumfluoridbanden gerade eben noch getrennt.

Die im gelben und grünen Spektralgebiet liegenden Bandengruppen des Calciumfluorids und Strontiumfluorids, von Johnson mit B_1, A_4' und A_4 bezeichnet, wurden auch bei den höchsten verwendeten Feldstärken, 29000 Gauß, nicht in Zeemankomponenten aufgelöst, sondern nur zu diffusen Streifen verbreitert. Indes läßt die Bandengruppe A_4' von CaFl eine Dublettstruktur erkennen, die jedoch nicht meßbar ist.

Als Verunreinigung erhielt ich die Bandengruppe bei 5139 und 5134 Å des Bariumchlorids, die von Olmsted* und jetzt im hiesigen Institut von Hedfeld gemessen wurde. Jedoch ist sie von einer Kohlebande überlagert, so daß eine Ausmessung unmöglich ist. Aber auch hier ist eine Dublettstruktur zu erkennen.

* Ch. M. Olmsted, ZS. f. wiss. Photogr. 4, 255, 1906.

Ferner wurde an sechs deutlichen Gittergeistern die Aufspaltung der selbst stark überbelichteten Linie 4934,09 des Bariums gemessen. Sie bildet im Magnetfeld ein Quartett vom Typus (0,65), 1,33, mit den j-Werten $^1/_2$ und g-Werten 2 und $^2/_3$. Die von Kiess und Meggers* berechneten Aufspaltungen sind: (0,67), 1,33. Die Termkombination der Linie ist $^2S_1 - {}^2P_1$.

Nachdem wir die auf experimentellem Wege erhaltenen Daten betrachtet haben, erhebt sich nun die Frage, was denn die vorliegenden Messungen eigentlich bandentheoretisch bedeuten. Eine Beantwortung dieser Frage ist jedoch nur in beschränktem Umfang und nicht mit absoluter Sicherheit möglich. Denn man hat es ja hier nicht mit aufgelösten Banden zu tun. Es erscheint auch zurzeit aussichtslos, die Feinaufspaltung dieser Banden zu messen. Die im Magnetfeld auftretenden Veränderungen äußern sich als Zeemaneffekte an Bandenkanten, so daß die gemessenen Aufspaltungsgrößen lediglich Integralwerte oder aber Mittelwerte der Aufspaltungen der einzelnen Bandenlinien darstellen. Mit Mittelwerten hätte man es zu tun, falls die einzelnen Linien der Banden in π- und σ-Dubletts, und zwar von der Größe des doppeltnormalen Tripletts aufgespalten wären. Dagegen würden die gemessenen Aufspaltungen der Kanten Integralwerte der Linienaufspaltungen darstellen, falls die Bandenlinien kompliziertere Zeemantypen bilden würden. Dann könnte nämlich durch entsprechende Verteilung der Intensitäten auf die einzelnen Zeemankomponenten in der Gesamtheit ein Dublett als Aufspaltungsbild der einzelnen Polarisationsrichtung zustande kommen. Gegen diese Auffassung spricht jedoch die relativ große Schärfe der Zeemankomponenten der Kanten. Diese läßt mit größerer Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß die einzelnen Bandenlinien dieselben Aufspaltungstypen haben, wie sie die Kanten zeigen.

Wie Johnson und schon früher Mecke** dargelegt hat, ist für die vorliegenden Fluoridbanden charakteristisch, daß die Kernschwingung im Anfangs- und Endzustand der Molekel nur um ein geringes verschieden ist. Daraus folgt, daß die Trägheitsmomente I' und I'' im Anfangs- und Endzustand sehr ähnlich sind, und damit, daß der Koeffizient $\frac{h}{8\pi^2}\left(\frac{1}{I'} - \frac{1}{I''}\right)$ der Quantenzahl m^2 sehr klein ist. Das bedeutet aber, daß die Kante der Bande bei einer hohen Rotationsquantenzahl liegt. Somit kann man also mit großer Wahrscheinlichkeit sagen, daß die von mir gemessenen Zeeman-

* C. C. Kiess u. W. F. Meggers, Tables of theoretical Zeeman Effects. Bur. of Stand. Journ. of Res. **1**, 4, 1928.

** R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927.

effekte Mittelwerte der an Bandenlinien hoher Ordnungszahl auftretenden Effekte sind.

Wie schon erwähnt, sind die Aufspaltungsgrößen innerhalb einer Bandengruppe, oder besser gesagt, eines Zweiges konstant. Das bedeutet aber, daß die Zeemanaufspaltung unabhängig von der Rotationszahl ist, wenigstens bei höheren Quantenzahlen. Denselben Schluß kann man auch aus der Tatsache ziehen, daß die Zeemankomponenten der Kanten verhältnismäßig scharf sind.

Was nun die Größe der Aufspaltungen betrifft, so übertrifft sie, ebenso wie beim Zinkhydrid und der dritten positiven Stickstoffgruppe, die bei Singulettbanden, etwa den Ångström-CO-Banden* auftretenden Werte beträchtlich. Nach van Vleck** tritt bei Banden eine Aufspaltung von der Größe des normalen Tripletts infolge einer losen Kopplung des Eigenmoments des Valenzelektrons im angeregten Zustand des Moleküls auf. Das Eigenrotationsmoment des Valenzelektrons stellt sich dann parallel oder antiparallel zur Feldrichtung und gibt so Anlaß zu einer magnetischen Verdopplung des Niveaus. Dies ergibt bei einer Kombination mit einem magnetisch indifferenten Zustand ein Dublett mit dem Abstand $2 \cdot \Delta \nu_n$, wo die unverschobene Komponente fehlt***. Eben dieses Aufspaltungsbild liegt nun bei den Kanten der Erdalkalifluoridbanden vor.

Weiterhin sagt van Vleck**, daß Abweichungen von der normalen Aufspaltung zu erwarten seien, weil außer dem lose gekoppelten Kreiselmoment noch ein festgekoppeltes magnetisches Moment vorhanden sein kann, und überdies auch, weil die lose Kopplung der Kreiselachse des Elektrons doch nicht vollkommen zu vernachlässigen ist. Hiermit wären die abweichenden Aufspaltungsgrößen der Bandengruppen B_2' und B_2'' des Calciumfluorids in Beziehung zu bringen.

Macht man nun die, wie schon betont, nicht ohne weiteres berechtigte, aber wohl naheliegende Annahme, daß die beobachteten Kantenaufspaltungen ein getreues Abbild der an einzelnen Bandenlinien auftretenden Effekte sind, so kann man die Termdeutung vom Standpunkt des Zeemaneffektes aus betrachten. Johnson hat in der schon zitierten Arbeit**** die Einordnung der vorliegenden Fluoridbanden ausgeführt. Die Termkombinationen sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

---

* E. C. Kemble, R. S. Mullikan u. F. H. Crawford, Phys. Rev. (2) **30**, 438, 1927.

** J. H. van Vleck, ebenda **28**, 1006, 1926.

*** G. Joos, Handb. d. Exper.-Phys. **22**, 178, 1929.

**** R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 161, 1929.

Tabelle 4.

	Bezeichnung nach Johnson		Termkombination nach Johnson	Zweige	$\Delta\nu_\pi$	$\Delta\nu_\sigma$
Ca-Fluorid	B_2''	6064	$2\,^2P_2 - 1\,^2S$	Q	1,22	0,85
	B_2'	6050	$2\,^2P_1 - 1\,^2S$	P	0,90	0,76
	B_2	6036	$2\,^2P_1 - 1\,^2S$	Q	0,99	0,95
	B_1	5830	$2\,^2P_1 - 1\,^2S$	Q	d*	d
	A_4'	5292	$2\,^2S - 1\,^2S$	Q	d	d
	A_4	5291	$2\,^2S - 1\,^2S$	R	d	d
Sr-Fluorid	C_2	6632	$2\,^2P_2 - 1\,^2S$	Q	0,95	1,00
	C_1'	6527	$2\,^2P_1 - 1\,^2S$	P	0,97	—
	C_1	6512	$2\,^2P_1 - 1\,^2S$	Q	1,00	1,01
	A_4'	5779	$2\,^2S - 1\,^2S$	Q	d	d
	A_4	5771	$2\,^2S - 1\,^2S$	R	d	d
Ba-Fluorid	C_1'	5000	$2\,^2S - 1\,^2S$	Q	0,90	1,01
	C_1	4992	$2\,^2S - 1\,^2S$	R	0,89	—
	B_2	4950	$3\,^2D - 1\,^2S$	Q	0,95	1,01

Die Deutung der Bandengruppen B_2'', B_2' und B_2 des Calciumfluorids und C_2, C_1' und C_1 des Strontiumfluorids als $^2P - {}^2S$-Kombinationen ist auch vom Standpunkt des Zeemaneffektes aus als gesichert zu betrachten. Wir haben hier, bis auf kleine Abweichungen im Falle B_2' und B_2'', dasselbe Verhalten, wie es das Zinkhydrid** und ähnlich auch die dritte positive Stickstoffgruppe*** im Magnetfeld zeigen, welche beide $^2P - {}^2S$-Kombinationen sind. Während jedoch Watson und Perkins, wie auch Pogány und Schmid fanden, daß die auftretenden P-Zweige magnetisch unempfindlich sind, zeigen die von Johnson als P-Zweige gedeuteten Bandengruppen B_2' und C_1' des Calciumfluorids und Strontiumfluorids ebenfalls nahezu zweimal normalen Zeemaneffekt, d. h. dasselbe Verhalten wie die Q-Zweige.

Die Bandengruppe B_1, von Johnson als Nebendiagonale zu B_2 gedeutet, zeigt einen sehr abweichenden Zeemaneffekt, während man erwarten sollte, daß sie sich im Magnetfeld ebenso verhält, wie die vierte oder fünfte Kante von B_2, mit der sie gleichen End- bzw. Anfangszustand haben müßte. Sie wird indes im Feld nur zu diffusen Streifen verbreitert, während B_2 eine für alle Glieder der Gruppe konstante normale Aufspaltung zeigt.

Die mit dem Buchstaben A bezeichneten Bandengruppen deutet Johnson, wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, als $^2S - {}^2S$-Übergänge. Solche Termkombinationen, bei welchen sowohl im Anfangszustand als auch im

* d = diffus; nicht aufgelöste Komponenten.

** W. Watson u. B. Perkins, Phys. Rev. **30**, 592, 1927.

*** R. Schmid u. B. Pogány, ZS. f. Phys. **49**, 162, 1928.

Endzustand der Bahnimpuls l des Elektrons Null ist, dürften der Theorie zufolge keinen Zeemaneffekt haben. Wie Mullikan* darlegt, ist hier der Eigendrall des Elektrons nur so lose mit der Molekülachse gekoppelt, daß diese Kopplung schon in ganz schwachem Feld gelöst wird und ein vollständiger Paschen-Back-Effekt auftritt. Die Quantenzahl $i = i_s + i_l$ wird zu Null, so daß kein magnetisches Moment mehr vorhanden ist. Diese Theorie hat verschiedentlich experimentelle Bestätigung gefunden, vor allem in einer Arbeit von Mullikan** über die Cyanbanden. Daß nun an den vorliegenden Fluoridbanden, wenn auch unaufgelöste, so doch immerhin deutliche Zeemaneffekte auftreten, wäre, wenn die Termdeutung richtig ist, nur durch ein starkes ϱ-typ-dubling zu erklären. Im übrigen haben sie für Q-Zweige einer $S - S$-Kombination zu große Intensität. Überdies seien, als weitere Abnormalität dieser ^2S-Terme, die abweichenden Werte der Konstanten B' in dem Ausdruck für die Kantenfrequenz erwähnt, auf die Johnson aufmerksam macht.

Noch größer ist der Widerspruch zwischen Johnsons Termdeutung und den Ergebnissen meiner Zeemaneffektuntersuchung bei den Banden des Bariumfluorids. Da diese ebenso wie die B-Banden des Calciumfluorids und die C-Banden des Strontiumfluorids normalen Zeemaneffekt zeigen, würde man sie, allein vom Standpunkt der Prestonschen Regel aus gesehen, ebenfalls als $^2P - {}^2S$-Kombinationen zu deuten haben, während Johnson sie als $^2S - {}^2S$- bzw. $^2D - {}^2S$-Kombinationen deutet. Allerdings ist aber die Aussage der Prestonschen Regel im Falle der Bandenspektra nicht so eindeutig, wie in ihrer Anwendung auf Linienspektra. Will man von dem Umstand, daß die als $^2S - {}^2S$-Übergänge gedeuteten Banden überhaupt einen Zeemaneffekt zeigen, ganz absehen, so könnte man nämlich den Unterschied der Aufspaltung gegenüber der bei den A-Banden auftretenden darauf zurückführen, daß hier nur die Projektion des Bahnimpulses l auf die Feldrichtung in beiden kombinierenden Termen gleich Null ist, nicht aber die Größe von l selbst. Es müßte sich also hier das Elektron im Anfangsterm in einer p-Bahn befinden, so daß ein Zustandekommen eines Zeemaneffektes wie im Falle einer $^2P - {}^2S$-Kombination denkbar wäre.

Um die eigenartige Form der Aufspaltung der in Rede stehenden Banden richtig zu beurteilen, scheint es erforderlich, eine charakteristische

---

* E. C. Kemble, R. S. Mullikan u. F. H. Crawford, Phys. Rev. (2) **30**, 438, 1927.

** R. S. Mullikan, ebenda **29**, 637, 1927.

Probe zu geben, die man in den Fig. 1 bis 3 findet. Von ihnen gibt Fig. 1 die σ-Komponenten der Calciumfluoridbanden bei λ 6064, 6050 und 6036 in fünffacher Vergrößerung, Fig. 2 dasselbe für die π-Komponenten.

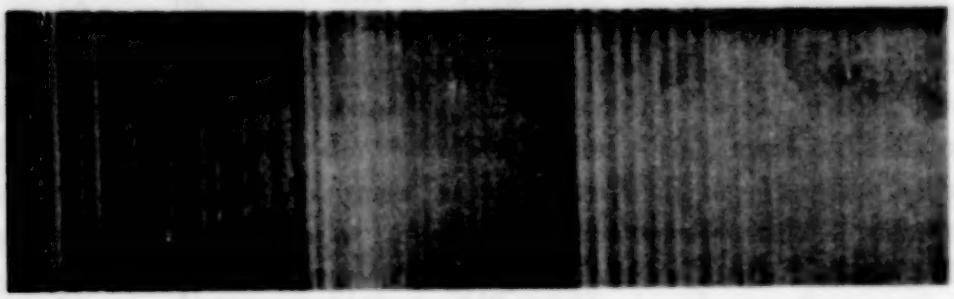


Fig. 1

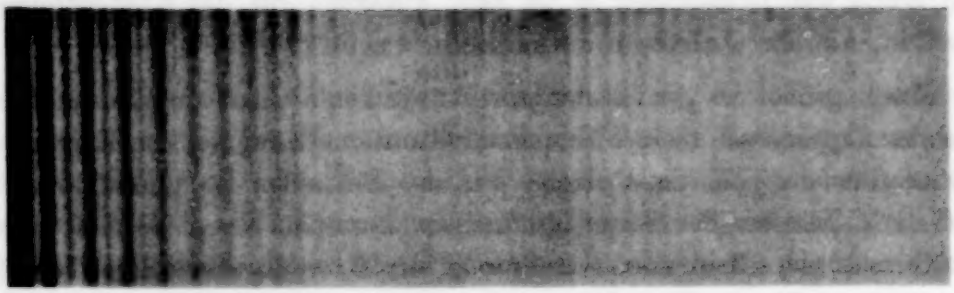


Fig. 2.

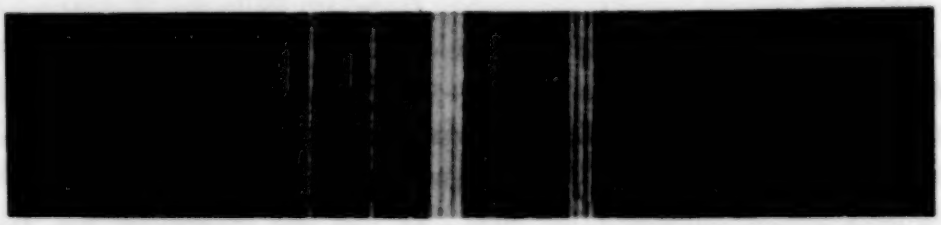


Fig. 3.

Fig. 3 gibt die Superposition der π- und σ-Komponenten für die Bande λ 6512 des Strontiumfluorids.

Ich habe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Apparate und Mittel sehr zu danken.

Über die Struktur der Anregungsfunktion von Quecksilberlinien.

Von **Karl Siebertz** in München.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Januar 1931.)

Quecksilberdampf wird durch den Stoß langsamer Elektronen zum Leuchten erregt, das entstehende Spektrum in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit photographiert. Dabei zeigt die „optische Anregungsfunktion" einzelner Linien im Bereich der Anregungspotentiale mehrfache Maxima, sobald die Elektronengeschwindigkeit in genügend kleinen Schritten (0,2 Volt) variiert werden kann. Zur Deutung wird darauf hingewiesen, daß der Ausgangsterm der Linie nicht nur durch direkten Hub aus dem Grundzustand, sondern auch in „Kaskadensprüngen" nach Anregung höherer Terme (oder auch Ionisation) besetzt werden kann, und in der „optischen Anregungsfunktion" die Summe dieser Möglichkeiten beobachtet wird.

1. Einleitung.

Die „optische Anregungsfunktion"* einer Spektrallinie stellt deren Intensität als Funktion der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen dar. Dabei kann der Ausgangsterm der Linie durch direkten Hub aus dem Grundzustand oder durch Übergänge aus höheren angeregten Niveaus besetzt werden, eventuell auch durch Ionisation und nachfolgende Rekombination. Es muß also in die optische Anregungsfunktion (A.-F.) einer Linie auch die A.-F. jedes Terms eingehen, von dem aus ihr Ausgangsterm erreichbar ist, eventuell wird sich auch die Wahrscheinlichkeit der Rekombination überlagern.

Es entsteht nun die Frage, *ob sich diese verschiedenen Faktoren in der optischen A.-F. auch getrennt erkennen lassen.*

Das wird nur dann der Fall sein, wenn ein einzelner davon in seiner Spannungsabhängigkeit eine Besonderheit zeigt, die die restlichen nicht mitmachen. Bei Geschwindigkeiten, die etwa ein Mehrfaches der Ionisierungsenergie überschreiten, ist das kaum zu erwarten, man wird dort also keinen Hinweis darauf finden, daß die optische A.-F. eine Summe von Einzelvorgängen enthält. Anders im Bereich der „kritischen Potentiale". Wenn z. B. für den Ausgangsterm T einer Linie (T, T_0) neben dem direkten Hub auch der Fall von einem höheren Niveau T' in Betracht kommt, dann erkennt man in der Tat, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, an einer Besonderheit in der Spannungsabhängigkeit der Intensität der Linie

* Siehe W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.

(T, T_0) die Hubanregung des gar nicht zur Linie gehörigen Terms T' und die Übergangswahrscheinlichkeit $T' - T$ (Fig. 1).

Eine Abschätzung für die Wahrscheinlichkeit solcher Vorgänge läßt sich kaum geben, da die Wahrscheinlichkeit jedes Einzelvorgangs stark spannungsabhängig ist*.

Aber auch die experimentelle Beantwortung der Frage bereitet Schwierigkeiten, da zur direkten, optischen Aufnahme der A.-F. größere Intensitäten erforderlich sind und damit auch die Störungen** merklich werden.

In älteren Versuchen*** scheinen diese so stark zu sein, daß sie den Charakter der A.-F. gänzlich verschleiern. Selbst in neueren Arbeiten****

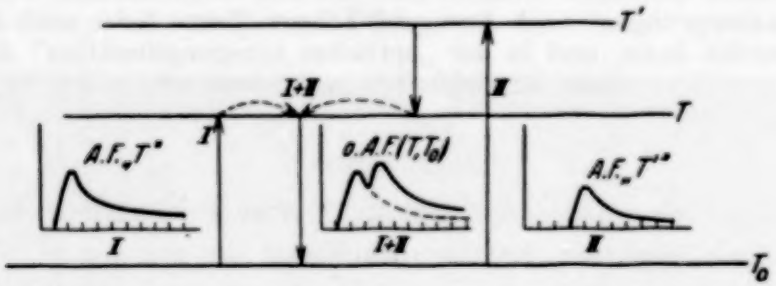


Fig. 1.

läßt sich nicht mit Sicherheit ersehen, ob der mitgeteilte Kurvenverlauf die A.-F. wiedergibt oder durch Störungen entstellt ist.

So schien es lohnend, den *Beginn* der A.-F. unter Versuchsbedingungen aufzunehmen, bei denen die Störungen klein und womöglich kontrollierbar sind.

II. Apparatur.

1. *a) Glühkathode.* Als Elektronenquelle wurde eine Glühkathode mit großer emittierender Äquipotentialfläche benutzt. Größere Nickelflächen durch angeschweißte Wolframdrähte nach dem Vorgang von Hertz zum Glühen zu bringen, erforderte unbequem große Heizströme.

* Wenn z. B. auch I intensiver ist als II, sobald wir bei hohen Spannungen oder im jeweiligen Maximum vergleichen, so kann doch II sich in I + II bemerkbar machen, wenn sein Maximum an einer Stelle liegt, wo I nicht maximal ist.

** Insbesondere Raumladungen, Mehrfachstöße.

*** H. Rau, R. Seeliger.

**** D. R. White, Phys. Rev. **28**, 1125, 1926; A. Ll. Hughes u. P. Lowe, Proc. Roy. Soc. London (A) **104**, 408, 1923; W. D. Crozier, Phys. Rev. **31**, 800, 1928. Die Ergebnisse von W. Hanle und W. Schaffernicht werden in der Diskussion dieser Arbeit zitiert.

Als brauchbar erwies sich ein etwas komplizierteres Modell, das dafür aber den Vorteil bietet, daß es sich beliebig vergrößern läßt. In einem Nickelhütchen von 8 mm Durchmesser wurde eine Wolframspirale untergebracht, diese in einem ersten Stromkreis geglüht. Zwischen dieser Spirale und dem Hütchen lag eine Spannung von 220 Volt, so daß das Hütchen durch die Wärmestrahlung und das Elektronenbombardement von der Spirale her leicht zum Glühen gebracht werden konnte. Die Deckfläche des Hütchens war mit $BaCO_3$ belegt, das aus einer Paraffinaufschlämmung aufgebracht, durch Glühen zu BaO zersetzt, schließlich wohl zu metallischem Barium reduziert wurde. Bei gut formierter Kathode waren etwa 15 bis 25 mA „Bombardement" erforderlich, um eine Emission von 1 bis 1,5 mA zu erhalten.

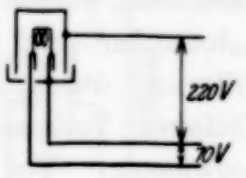


Fig. 2.

Natürlich mußte sorgfältig verhindert werden, daß 220 Volt-Elektronen im Rohr vagabundieren. Dazu war die Unterseite des Hütchens mit einem Deckel verschlossen, dessen Rand etwa 1 mm über das Hütchen griff und nur $\sim 0{,}4$ mm von diesem abstand. Der eine Träger des Wolframfadens wurde durch ein kleines Loch in diesem Deckel nach unten geführt. Diese Kathode wurde in zwei verschiedenen Apparaturen mit verschiedenem Bau des Stoßraums verwendet.

b) Erstes Anregungsrohr (Glas). In dieser Versuchsanordnung war eine solche Kathode auf einem Glasrohr montiert, das die nötigen Durchschmelzungen enthielt und mittels eines fettfreien* Quecksilberschliffs in das Versuchsrohr eingeführt war. In diesem hing etwa 1,5 mm über der Kathodenfläche ein Netzkäfig (Durchmesser $\sim 1{,}8$, Höhe ~ 2 cm), der den Stoßraum bildete. An seiner Vorderseite war ein Schlitz von etwa 5 mm Breite zur Beobachtung offen, diesem gegenüber ein Rohrstutzen mit flachem Boden eingeschmolzen. Der Teil des Rohres, der den Stoßraum und die metallischen Teile enthielt, befand sich in einem elektrischen Ofen, so daß er gut ausgeheizt werden konnte. Der Quecksilbervorrat befand sich in einem Ansatzröhrchen innerhalb eines zweiten, kleineren elektrischen Ofens; dieser wurde meist auf 40^0, der erste zwischen 60 und 80^0 C gehalten, damit im Versuchsrohr selbst kein Quecksilber sich niederschlagen sollte. Der Druck im Stoßraum muß jedoch niedriger gewesen sein, als 40^0 entspricht, da der untere Teil des Rohres (Schliff!) Zimmertemperatur hatte** und das Rohr mit der Vakuumpumpe*** in

* Zur Vermeidung elektronenaffiner Dämpfe (Raumladungen!).
** Im Betrieb destilliert Hg an diese kalten Teile des Rohres.
*** Quarz- bzw. Stahlpumpe. Kühlfalle beim Versuch ungekühlt.

Verbindung blieb, die während der Aufnahmen in Betrieb war. Der Quecksilberdampfdruck ist demnach etwa 0,005 mm Hg, so daß Mehrfachstöße und Stöße zweiter Art hinreichend unwahrscheinlich sind. (Länge des Stoßraums $\sim$ freie Weglänge der Elektronen.)

c) *Zweites Anregungsrohr (Quarz).* Die Kathode wurde wieder von einem Glasrohr getragen; auf diesem war nun auch der ganze Stoßraum montiert. Dessen Anordnung zeigt die Skizze (Fig. 3). Ein Netz, $1^1/_2$ mm über der Kathode, beschleunigt die Elektronen, die durch dieses in den Beobachtungsraum treten und nach dessen Durchlaufen von einer Kappe aufgefangen werden*. Der obere Teil dieser Kappe, mit einem Netz verschlossen, enthält einige weitere Netze, so daß alle Elektronen sich darin „totlaufen" und zur Messung kommen**. Das sollte ermöglichen, ohne Störung durch Elektronenreflexion in einigen Kontrollmessungen mit höheren Voltgeschwindigkeiten Anschluß an Resultate von Hanle zu gewinnen. Von Beschleunigungsnetz und Auffänger gingen Stromzuführungen nach außen — die Durchschmelzungen befanden sich an dem Glasrohr, das nun den ganzen Elektronenstoßaufbau trug. Mittels eines (fettfreien) Quecksilberschliffs konnte das ganze System in ein Quarzrohr eingeführt werden. In diesem war, gegenüber der Beobachtungsöffnung am Stoßraum, ein Quarzplanfenster eingeschmolzen, so daß auch ultraviolette Linien beobachtet werden konnten. Im übrigen war der Aufbau dem vorigen gleichgehalten (siehe Fig. 4).

Die Temperatur des Ofens, in dem sich der Stoßraum befand, wurde jetzt meist höher gehalten als früher ($\sim 150^0$), weil bei kälterem Rohr sich auf dem Quarzfenster ein störender Niederschlag bildete (von der Kathode verdampftes Ba?). Dagegen blieb der Quecksilbervorrat auf Zimmertemperatur.

d) *Aufnahme und Auswertung der Spektra.* Bei der ersten Apparatur wurde die variable Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Netzkäfig angelegt; bei Veränderung der Spannung wurde der Strom zwischen Kathode und Netzkäfig durch Regulieren der Kathodenheizung konstant gehalten (meist auf 1,1 mA). Das Schaltschema der zweiten Apparatur zeigt Fig. 5.

Zwischen Kathode K und Beschleunigungsnetz B wurde die variable Beschleunigungsspannung angelegt, die am Potentiometer P abgenommen und am Voltmeter V abgelesen wurde. Der Auffänger A war auf gleichem

---

* Höhe des Stoßraums 1,2 cm.

** Siehe W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 100, 1929.

Potential wie B. Die Galvanometer G_1 und G_2 ermöglichten, die Ströme Kathode—Beschleunigungsnetz und Kathode—Auffänger getrennt zu messen. Der Spannungsabfall an G_1 und G_2 konnte vernachlässigt werden. Bei variierter Spannung wurde der Auffängerstrom konstant gehalten,

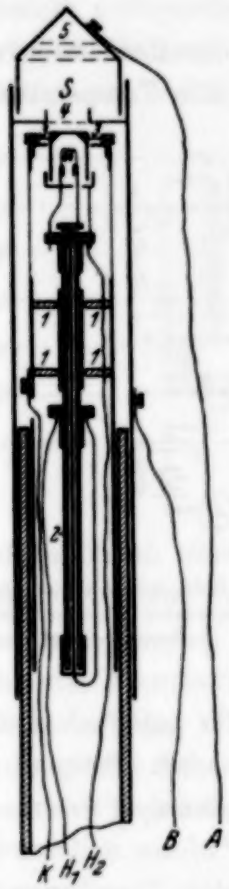


Fig. 3.
Kathode und Stoßraumaufbau der Quarzapparatur.
1. Stellschrauben. 2. Hartglasröhrchen. 3.–3. Glühkathode. 4. Beschleunigungsnetz. 5. Auffänger. S Stoßraum.

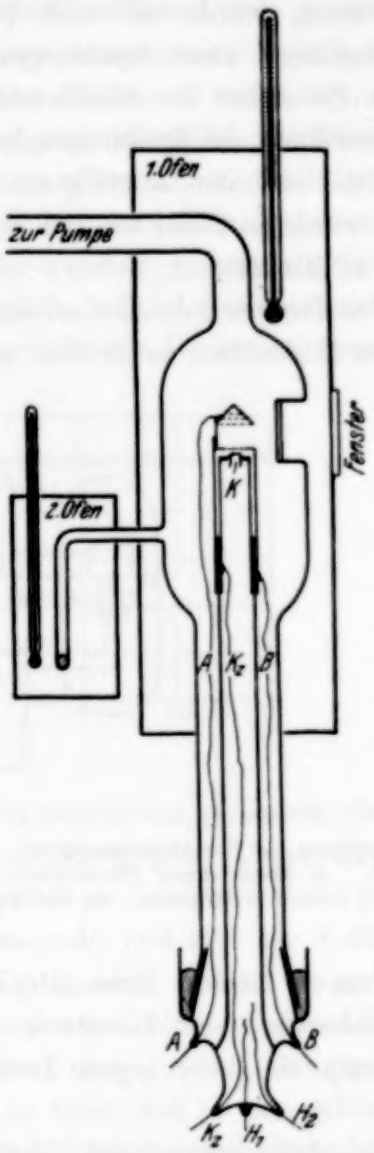


Fig. 4.
Gesamtanordnung mit der Quarzapparatur. K Kathode. A Zuführungsdraht zum Auffänger. B Zuführungsdraht zum Beschleunigungsnetz. K_z Zuführungsdraht zur Kathode. H_1 und H_2 Zuführungsdraht zur Heizspirale.

meist auf 0,4 mA; (der Gesamtstrom* war dabei derselbe wie mit der Glasapparatur: 1,1 mA). Bei einem Strahlquerschnitt von $\sim 50\ mm^2$ (Kathodendurchmesser 8 mm) ergibt das eine Stromdichte von

* Netz + Auffänger.

$0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Amp./cm² und es ist verständlich, wenn Raumladungen kaum eine Rolle spielen. Die von den Elektronen im Stoßraum erregte Leuchterscheinung wurde entweder (Glasapparatur) ohne Abbildung in den Öffnungskegel eines Spektrographen gestellt oder (Quarzapparatur) es wurde die Achse des leuchtenden Strahlenbündels mit einem Kondensor auf dem Spalt des Spektrographen* abgebildet und die Linienschwärzung als Funktion der angelegten Beschleunigungsspannung aufgenommen. Diese wurde in Schritten von 0,2 Volt variiert. Die Belichtungszeit war 4 bis 15 Minuten.

Vor Beginn jeder Aufnahmeserie wurde das Rohr längere Zeit (mindestens 2 Stunden) in Betrieb gehalten, um alle Temperaturen konstant

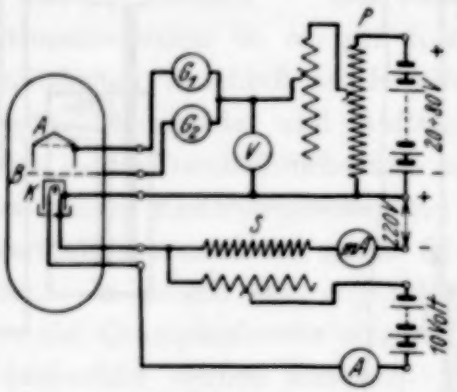


Fig. 5.
A Auffänger. *B* Beschleunigungsnetz. *K* Kathode. *S* Sicherheits-Vorschaltwiderstand, 220 Ω. *A* Amperemeter (Heizstrom). *mA* Milliamperemeter (Bombardierungsstrom). *V* Voltmeter. G_1 und G_2 Galvanometer. *P* Potentiometer.

einstehen zu lassen. Eine gute Kontrolle dafür gab (neben der Thermometerablesung) die Konstanz der verschiedenen Ströme (Heizstrom, Emission), da diese gegen Temperaturschwankungen recht empfindlich waren.

Als *Aufnahmematerial* dienten vorwiegend Eisenberger-Ultrarapidplatten, entwickelt mit Metolhydrochinon. Die Auswertung geschah mit dem Registrierphotometer des Instituts, dessen Ausschläge mit einem Hartmannschen Schwärzungskeil auf „Schwärzungen" geeicht wurden. Von der Schwärzung der Linie wurde die Schwärzung des Untergrunds abgezogen und die Numeri dieser Differenzen als Funktion der Spannung aufgetragen (entsprechend der Formel $S = \log J/J_0$). Die Kurven sind

* Steinheil-2-Prismen-Quarzspektrograph; Öffnungsverhältnis 1 : 6. Dispersion bei 4000 Å: 5 Å/0,1 mm, bei 3100 Å: 5 Å/0,2 mm.

also dem Intensitätsverlauf nur „ähnlich", soweit die Gradationskurve geradlinig verläuft*.

2. *a) Kontrolle der Raumladungsfreiheit.* Wenn bei konstanter Emission der Kathode *unter* der Ionisierungsspannung eine Raumladungswolke den Eintritt der Elektronen in den Stoßraum verhindert, kann das Zusammenbrechen dieser Raumladung eine plötzliche Erhöhung der Stoßraumstromstärke und damit Erhöhung aller Linienintensitäten bewirken. Im Abfall einer A.-F. würde dies bei der ersten Apparatur ein zweites Maximum vortäuschen**. Mit der zweiten Anordnung war eine Kontrolle auf Raumladungsstörungen möglich. Dazu wurden unter den gleichen Bedingungen, bei denen mit dieser wie mit der ersten Apparatur

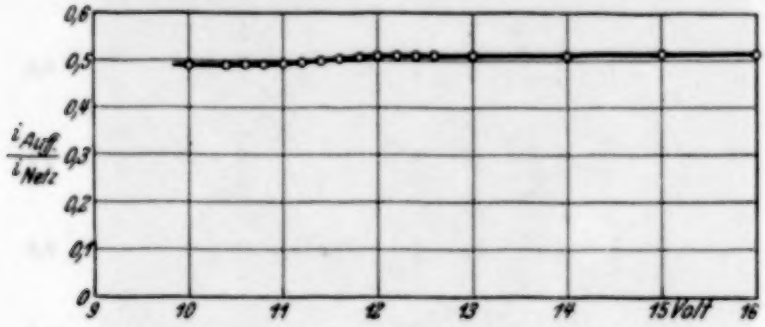


Fig. 6.

die A.-F. aufgenommen wurden, die Elektronenströme gemessen, die vom Beschleunigungsnetz bzw. Auffänger nach außen gingen. Deren Quotient, als Funktion der Spannung aufgetragen, muß an der Stelle einen Sprung haben, an der die Raumladung zusammenbricht und also der Auffängerstrom plötzlich ansteigt. Die Kurve (Fig. 6) zeigt, daß im Gang dieses Quotienten die größte Schwankung, die außerdem nicht in einem Sprung stattfindet, etwa 3% beträgt. Selbst wenn man die Raumladung allein dafür verantwortlich macht***, ist diese so klein, daß sie den gefundenen Effekt nicht erzeugen könnte. Zudem wurde in den neuen Versuchsreihen nicht der Gesamtstrom, sondern der Auffängerstrom konstant gehalten. Dann kann die Raumladung nur mehr die Geschwindigkeit der Elek-

---

* Auf exakte Intensitäts- statt Schwärzungsmessung wurde verzichtet, da vor allem der glatte oder unregelmäßige *Gang* der A.-F. kontrolliert werden sollte und die Intensitätsbestimmung eventuell eine weitere Fehlergrenze der Einzelwerte hereingebracht hätte.

** Diese Möglichkeit erwähnt auch Schaffernicht in seiner kritischen Bemerkung zu meiner ersten Notiz (s. unten).

*** Die Durchlässigkeit des Netzes für Elektronen geht eventuell auch in diese Spannungsabhängigkeit ein.

tronen verzögern — mit ihrem Zusammenbruch würde diese plötzlich zunehmen; im *Abfall* einer A.-F. würde dies kein zweites Maximum, sondern nur ein schnelleres Absinken bewirken.

b) Kontrolle auf schnelle Elektronen. Vor Beginn der Aufnahmen mußte gezeigt werden, daß keine von den 220 Volt-Elektronen, die zur Heizung der Kathode dienen, in den Stoßraum gelangen und dort störend

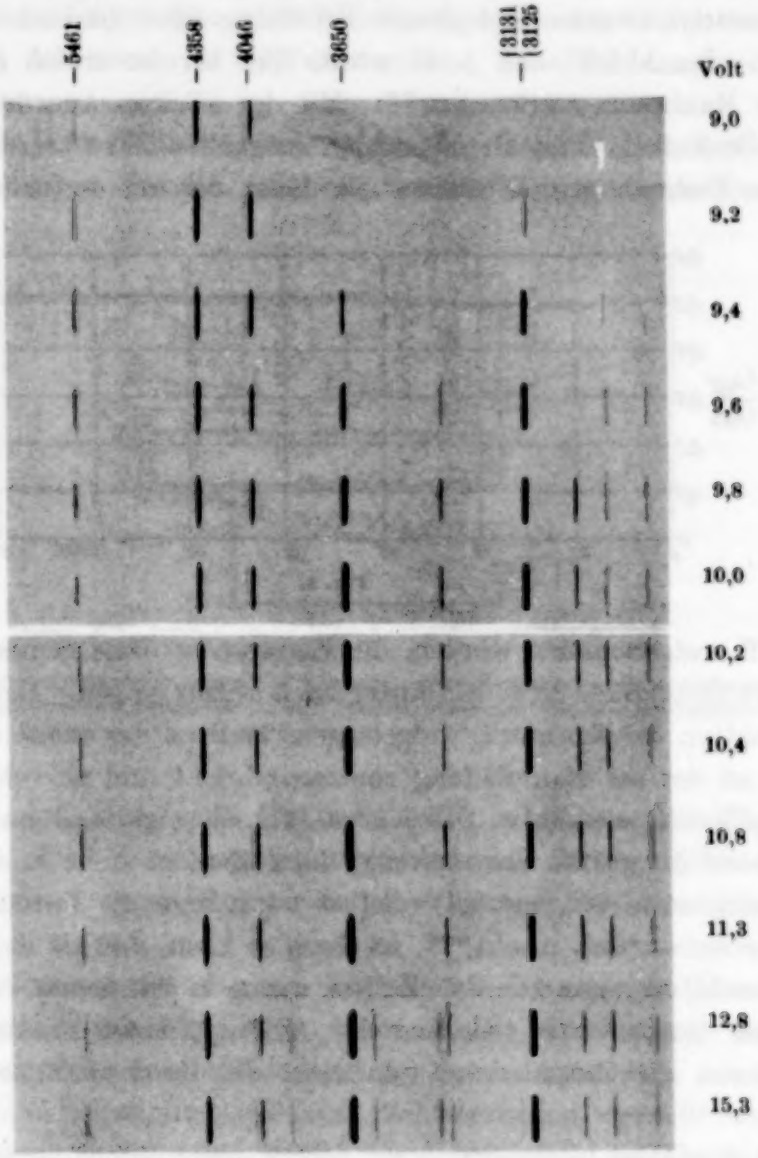


Fig. 7.

anregen können. Dies kontrolliert ein Leerversuch: wenn das Potential zwischen Kathode und Stoßraum unter 6 Volt gehalten wurde, zeigte sich auch nach $1^1/_2$stündiger Belichtung keine Spur des Quecksilberspektrums.

III. Versuchsergebnisse.

1. *Glasapparatur.* Beispiele von Anregungsfunktionen, die sich mit dieser Apparatur ergaben, habe ich in einer vorläufigen Mitteilung* gebracht.

Sie zeigen für die Linien $\lambda = 4358$ und $\lambda = 4078$ zwei Maxima in der Nähe der kritischen Spannung; wir vermuteten, daß das zweite von

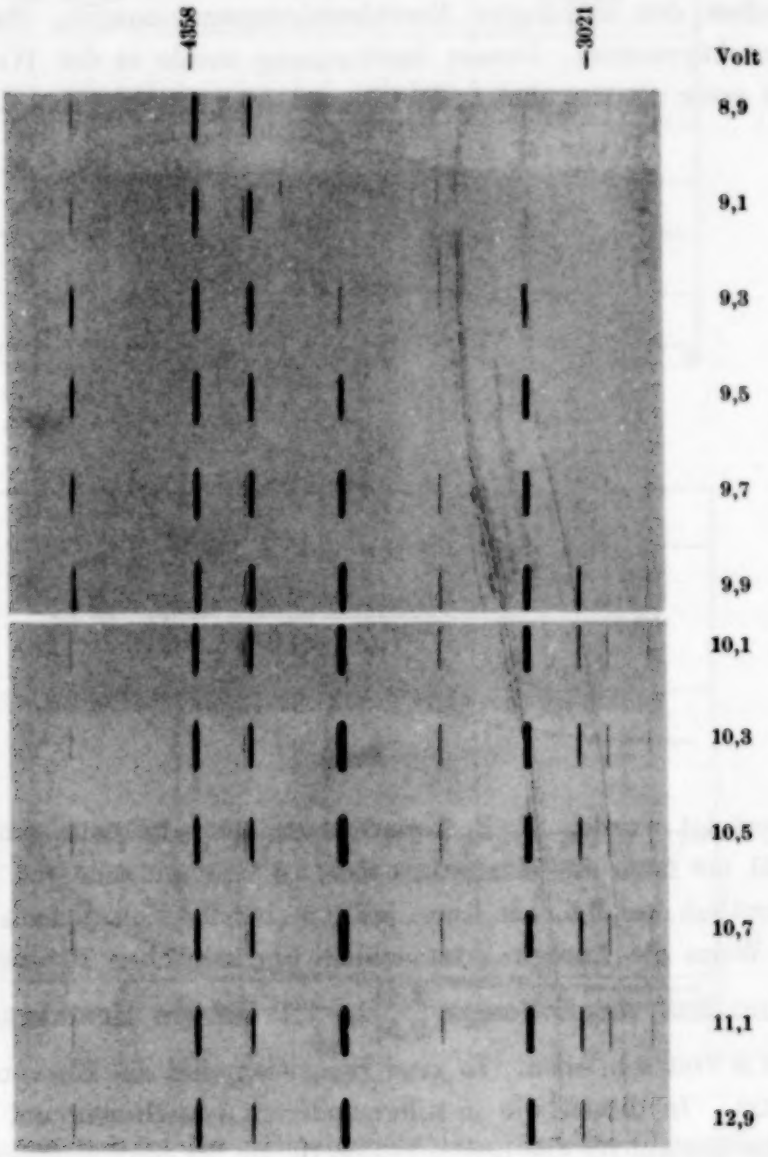


Fig. 8.

diesen durch Rekombination zu erklären ist. Auch an $\lambda = 3650$ wurde ein Doppelmaximum gefunden.

* Phys. ZS. **31**, 141, 1930.

Von der genauen Auswertung der Aufnahmen auch für andere Linien wurde abgesehen, da sie den Resultaten mit der Quarzapparatur im Ganzen entsprachen und diese unter besser kontrollierbaren Bedingungen gewonnen wurden.

2. *Quarzapparatur.* *a)* Das Beispiel einer Aufnahmeserie zeigen Fig. 7 bis 9, Kurven für die A.-F. Fig. 10 bis 15. Die angegebenen Voltwerte entsprechen den angelegten Beschleunigungsspannungen, vermindert um ein Kontaktpotential. Dessen Bestimmung wurde in der Weise versucht, daß der erste Anstieg der A.-F. bis zum „Schnitt mit der Achse" visuell

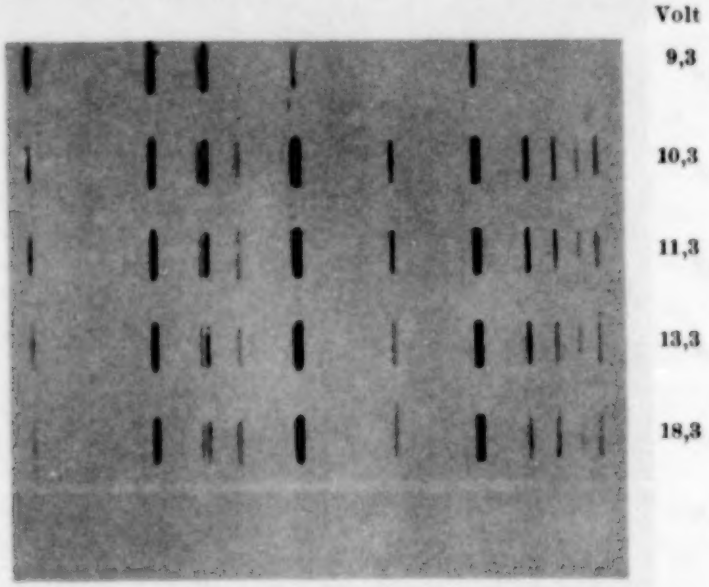


Fig. 9.

zurückverfolgt wurde. Z. B. konnte man die sehr helle grüne Hg-Linie $\lambda = 5461$ bei Lage des Maximums bei 11,0 Volt mit sehr gut ausgeruhtem Auge deutlich bei 9,6, als Spur bei 9,5, bei 9,4 Volt jedoch nicht mehr sehen. Wenn die Anregung tatsächlich am kritischen Potential beginnen soll, dann läßt die Differenz $\left.\begin{matrix}9{,}4\\9{,}5\end{matrix}\right\} - 7{,}7$ auf ein Kontaktpotential von 1,7 bis 1,8 Volt schließen. In zwei Beispielen sind die Kurven bis 70 Volt fortgesetzt. In diesen wie in allen anderen Aufnahmen und Kurven bestätigt der Verlauf für alle beobachteten Linien bei den höheren Spannungen durchaus die Resultate von Hanle und Schaffernicht, speziell auch die Typen, die diese für den *Gesamtcharakter* der A.-F. (Triplett-Singulett; Doppelmaxima 4078, 4108) gefunden haben.

Überraschend ist dagegen der Verlauf am *Beginn* der A.-F. Dieser zeigt eine *noch kompliziertere* Struktur, als aus den ersten Versuchsreihen

geschlossen wurde. Sie treten erst klar hervor, wenn die spannungsmäßige Auflösung so groß als möglich gemacht wurde: Erstens dadurch, daß jetzt *eine Stelle* des Stoßraums, aus dessen oberer Hälfte, abgebildet wurde: wenn, wie in den ersten Versuchen, der ganze Stoßraum den Spalt be-

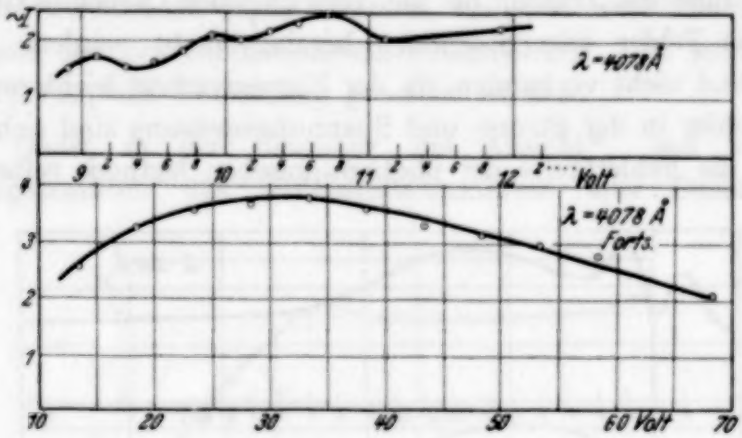


Fig. 10. $2\,^3P_1 - 2\,^1S_0$.

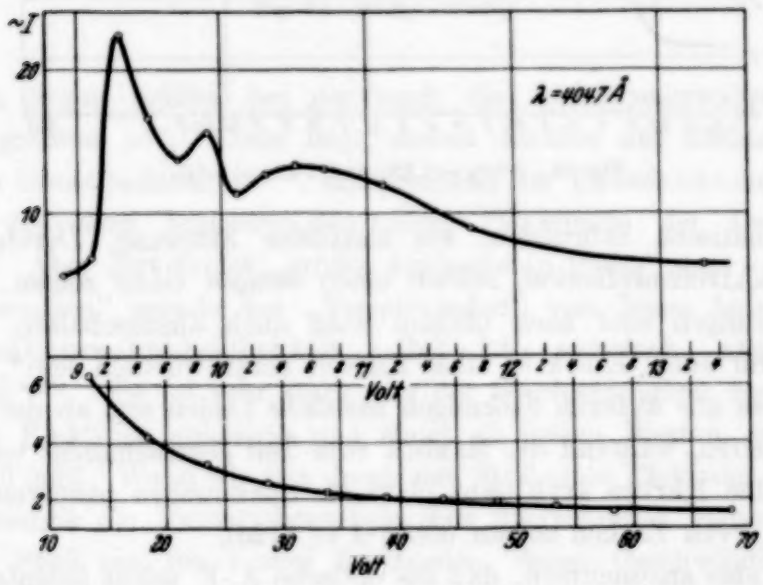


Fig. 11. $2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$ *.

leuchtet, können wegen des „Durchgriffs" am Beschleunigungsnetz (und eventuell bremsender Raumladungsreste) Elektronen zur Linienintensität beitragen, deren Geschwindigkeit etwas stärker streut, so daß scharfe Zacken und Einschnitte der A.-F. ausgeglichen werden. Zweitens durch kleine Spannungsschritte. Die Schritte waren zwar wieder 0,2 Volt, doch

* Analogen Verlauf zeigen $2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$ und $2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$.

wurden Aufnahmeserien derart ineinandergestellt, daß eine die geraden, eine zweite die ungeraden Zehntel betraf. Erst hierdurch wurde z. B. das scharfe Doppelmaximum an $\lambda = 3341$ Å sichtbar.

b) Ausschaltung möglicher Fehlerquellen. Zur Kritik dieser Ergebnisse muß man zunächst fragen, ob die verschiedenen Nebenmaxima durch irgendwelche Fehler oder Störungen hereingebracht werden. Zufällige Meßfehler sind nicht vorhanden, da der Kurvenverlauf leicht reproduzierbar ist. Fehler in der Strom- und Spannungsmessung sind sicher bereits kleiner als die Fehlerbreite der photographischen Methode selbst.

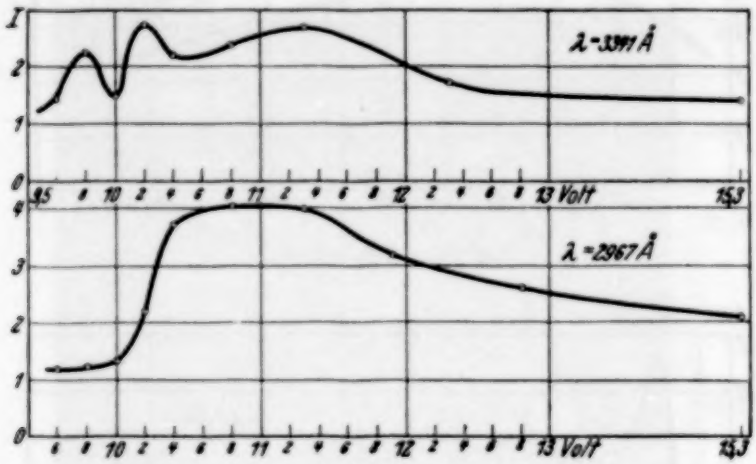


Fig. 12. $2\,^3P_2 - 3\,^3S_1$ und $2\,^3P_0 - 3\,^3D_1$.

Systematische Störungen, wie elastische Streuung, Durchgriff des Netzes, Elektronenreflexion, sollten einen *stetigen* Gang zeigen. Raumladungsstörungen sind nach obigem wohl auch auszuschalten, könnten auch nur für *einen* Knick in allen Kurven verantwortlich sein*. Außerdem müßten alle äußeren Störungen *sämtliche* Linien und an der gleichen Stelle betreffen, während die Maxima zum Teil gegeneinander verschoben sind, einzelne Kurven auch ganz glatt die Spannungen passieren, wo die anderen Kurven Zacken zeigen (siehe $\lambda = 3125$).

Es ist also anzunehmen, daß die optische A.-F. selbst jedenfalls keine *einfachere* Struktur hat — vielleicht sogar bei weiterer Auflösung sich noch komplizierter erweisen wird.

---

* Gelegentlich wurde auch eine Aufnahmeserie mit nicht fertig formierter, stark überheizter Kathode gemacht. Dabei wies das Vorhandensein starker Ba-Linien darauf hin, daß Barium, von der Kathode verdampft, im Stoßraum vorhanden war. Bei dessen niedriger Ionisierungsspannung muß es Raumladungen in unserem kritischen Bereich verhindern — auch diese Aufnahmeserien zeigten die komplizierte Struktur der A.-F der Quecksilberlinien.

IV. Diskussion.

Es liegt nahe, in den gefundenen Zacken neben dem Maximum, das zur A.-F. des Ausgangsterms der betreffenden Linie gehört, die A.-F. höherer Terme angedeutet zu sehen, die unter Ausstrahlung das Ausgangsniveau der betreffenden Linie besetzen, vielleicht auch die Spannungsabhängigkeit der Rekombinationswahrscheinlichkeit. Zu letzterer Frage muß eine prinzipielle Bemerkung gemacht werden:

Man findet in der Literatur die Ansicht*, daß im Wiedervereinigungsleuchten das „Intensitätsmaximum aller Linien bei der

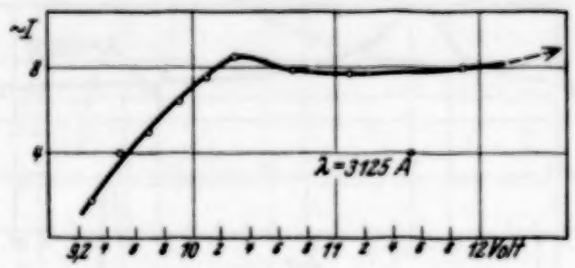


Fig. 13. $2\,^3P_1 - 3\,^3D_2$.

Spannung liegen müßte, bei der auch die Ionisierungswahrscheinlichkeit am größten ist". Diese liegt, soweit darüber aus Elektronenstoßversuchen etwas bekannt ist**, entsprechend der Thomsonschen Theorie bei der doppelten Ionisierungsspannung (Maximum der Ionisierungsfunktion). Aber dort findet „größte Ausbeute an Ionen" statt — während „Rekombination" gerade das „Verschwinden" von Ionen betrifft. Die Rekombinationswahrscheinlichkeit selbst ist mehrfach experimentell untersucht***. Sie ist sehr stark von der Geschwindigkeit des rekombinierenden Elektrons abhängig und steigt zu hohen Werten, wenn diese gegen Null geht. Wenn wir nun durch den Stoß eines Elektrons ionisieren, dessen Energie die Ionisationsenergie *eben* überschreitet, dann resultiert aus dem Stoß ein Ion + *zwei* Elektronen, deren Geschwindigkeit fast

* Z. B. bei Schaffernicht in seiner Diskussion über „A.-F. und Wiedervereinigungsleuchten".

** Für Quecksilber: A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **87**, 1035, 1928; für Alkalien: H. Funk, Ann. d. Phys. (5) **4**, 149, 1930.

*** Z. B. aus „Rekombinationsbanden" am Serienende und Kontrolle der Entladungsbedingungen, bei denen Rekombinationsspektra beobachtet werden; siehe insbesondere F. L. Mohler, Phys. Rev. **31**, 187, 1928; F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. **2**, 489, 1929; L. J. Hayner, ZS. f. Phys. **35**, 365, 1926; C. Kenty, Phys. Rev. **32**, 624, 1928.

gleich Null ist — also sehr hohe Wahrscheinlichkeit einer Rekombination*. Während also die Ionenausbeute selbst (Ionisierungsfunktion) von der einfachen zur doppelten Ionisierungsspannung ansteigt, ist für die Ionisation + Rekombination, die optisch zur Beobachtung kommt, ein Maximum kurz nach der Ionisierungsspannung durchaus plausibel. Mit steigender Spannung wird die Überlegung unsicher, da nichts darüber bekannt ist, wie sich die Überschußenergie auf die beiden Elektronen verteilt.

Eine sichere Zuordnung der einzelnen Maxima zu bestimmten Übergängen läßt sich natürlich aus diesen Kurven, obwohl sie die Tatsache

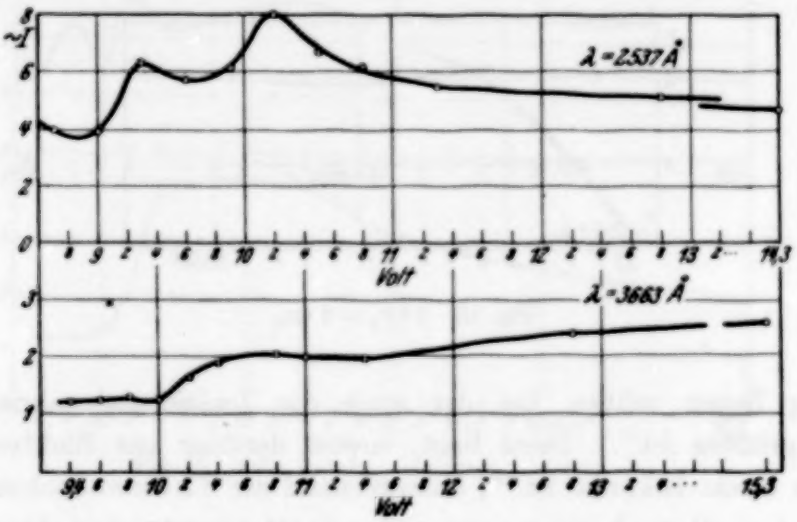


Fig. 14. $1\,{}^1S_0 - 2\,{}^3P_1$ und $2\,{}^3P_2 - \begin{cases} 3\,{}^1D_2 \\ 3\,{}^3D_1 \end{cases}$.

einer komplizierten Struktur sicher zeigen, nicht geben. Dazu ist es erforderlich, mit wirklich „monochromatischen" Anregungselektronen Lage und Gestalt der Maxima genauer als auf 0,2 Volt festzulegen. Doch möchte ich ein Beispiel geben, wie sich solche Zuordnungen bereits in meinen Kurven anzudeuten scheinen.

So zeigt $\lambda = 2537$ im Abfall seiner A.-F. einen Wiederanstieg zu einem Maximum bei 9,3 Volt — ebendort ist 4358 maximal, das auf $2\,{}^3P_1$, dem Ausgangsterm von 2537, endet. Das folgende Maximum mag von 4358 *plus* höheren Gliedern erzeugt sein, vielleicht trägt zu seiner größeren Breite auch Rekombination bei.

---

* Vielleicht erklärt sich gerade damit die Beobachtung von Funk, daß bei der Aufnahme der „Ionisierungsfunktion" (Elektronenstrahl kreuzt Atomstrahl, gebildete Ionen laden den Atomstrahlauffänger auf) die Ionenausbeute erst 1 bis 2 Volt über der Ionisierungsspannung merklich einsetzt.

Fig. 15 zeigt A.-F. der drei Linien $\lambda = 3650$, 3021 und 2803 Å, die derselben Serie angehören: $m\,^3D_3 \rightarrow 2\,^3P_2$, $m = 3, 4, 5$. Davon zeigen 3650 und 3021 Doppelmaxima — die beiden ersten liegen an derselben Stelle, 9,9 Volt. Wenn wir die *zweiten* der A.-F. der Ausgangsterme zuordnen, erhalten wir deren Maxima mit einem konstanten Abstand von $\sim 1{,}5$ Volt vom jeweiligen kritischen Potential. 2803 zeigt nur ein Maximum. Nun liegt zwischen $4\,^3D_3$ und $5\,^3D_3$ der Grundterm der Bergmannserie, $4\,^3F$; der Übergang $4\,^3F \rightarrow 3\,^3D_3$, den wir zur Erklärung des

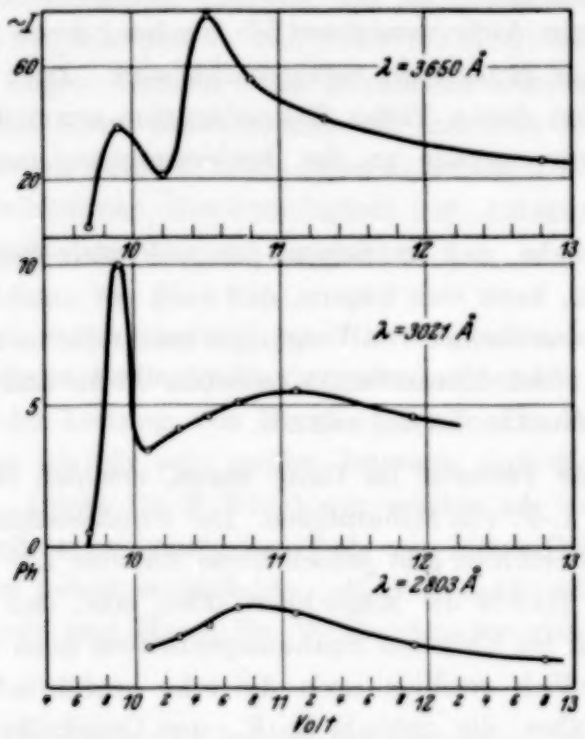


Fig. 15. $2\,^3P_2 - m\,^3D_3$; $m = 3, 4, 5$.

ersten Maximums in 3650 heranziehen könnten, gibt das *erste Glied der Bergmannserie*, für dessen A.-F. wir zwanglos, wie im ganzen Triplettsystem, ein steiles Maximum der A.-F., eben an 9,9 Volt, annehmen dürfen. Bei derselben Spannung wie in 3650 zeigt sich dieses an 3021, dort sogar stärker als die direkte Anregung der Linie*. $5\,^3D_3$ liegt über $4\,^3F$ — dementsprechend zeigt $5\,^3D_3 \rightarrow 2\,^3P_2$ (2803) keinerlei Effekt bei 9,9 Volt. Aber auch das Maximum von 2803 selbst fällt aus der Reihe: es liegt bei $\sim 10{,}7$ Volt, also nur 1 Volt über dem Anregungspotential, gegen 1,5 Volt

* $4\,d_1$ liegt nur sehr wenig unter $4\,f$. Der Übergang $4\,f$ nach $4\,d_1$ müßte also mit einer Strahlung sehr großer Wellenlänge verbunden sein. Es ist aber auch möglich, daß derartige Übergänge strahlungslos vor sich gehen.

der anderen beiden Glieder derselben Serie — und knapp über der Ionisierungsspannung. Es scheint fraglich, ob man es hier noch mit der direkten Anregung von $5\,^3D_3$ zu tun hat. Noch deutlicher wird diese Schwierigkeit bei den breiten Maximis, die bei anderen Linien an derselben Stelle wiederkehren — in Fällen, wo ein *anderes* Maximum sich der A.-F. des betreffenden Ausgangsterms leichter zuordnen läßt, oder ein Maximum, das in der Nähe der Ionisierungsspannung liegt, stark verbreitert erscheint. Nach der Lage dieser Maxima ($\sim$ 10,6 Volt, knapp über der Ionisierungsspannung) *könnte* man eine Summe von Übergängen aus höheren Niveaus dafür verantwortlich machen, deren geringe Einzelanregung durch ihre große Zahl wettgemacht wird. Doch scheint es mir zwangloser, in allen diesen Fällen Rekombination anzunehmen, die, wie oben gezeigt wurde, gerade an der Ionisierungsspannung sehr wahrscheinlich ist.

Aus der Tatsache, daß im Beginn der A.-F. sich mehrere Vorgänge bemerkbar machen, kann man folgern, daß auch der anschließende, glatte Verlauf der A.-F. eine Summe von Vorgängen beschreibt und keine direkten Rückschlüsse auf einen Elementarakt zwischen Atom und Elektron (Anregung eines bestimmten Terms) erlaubt.

Während diese Versuche im Gang waren, erschien eine Arbeit von Hanle* über die A.-F. von Heliumlinien. Der resultierende glatte Verlauf der A.-F. der Heliumlinien gibt jedoch keine Antwort auf die hier untersuchte Frage, da Hanle die Möglichkeit offen läßt, daß solche Zacken und Unstetigkeiten bei kleineren Spannungsschritten noch zum Vorschein kommen. Schließlich erschien noch die sehr ausführliche Arbeit von Schaffernicht über die optische A.-F. der Quecksilberlinien**. In dieser Arbeit wird die Frage, die wir uns vorlegten, wegen des gefundenen, glatten Verlaufs der A.-F. dahin beantwortet, daß die optische A.-F. mit der A.-F. des Terms annähernd übereinstimmt, Wiedervereinigungsleuchten keine, oder jedenfalls eine unmerklich kleine Rolle spielt und Übergänge von höheren Niveaus nur in einer Verbreiterung der Maxima einiger niedriger Terme angedeutet sind (Ausnahmen bilden die $3\,D_2$-Terme, von denen die tiefsten ein zweites, flaches Maximum zeigen, das durch Interkombination vom Singulett her erklärt wird. Ebenso wird das „Triplettmaximum" der $^1S_0$-Terme durch Interkombination vom Triplett her erklärt). Schaffernicht gibt an, daß er im kritischen Bereich ebenfalls mit so kleinen

* W. Hanle, ZS. f. Phys. **56**, 94, 1929.
** W. Schaffernicht, **ebenda 62**, 106, 1930.

Spannungsschritten beobachtet hat, daß ihm die Maxima zwischen den Zacken nicht entgehen sollten. Ich kann nicht sagen, wodurch die Diskrepanz in unseren Ergebnissen zustande kommt. Von Unterschieden in den Apparaturen, die wir benutzten, möchte ich zwei erwähnen, die vielleicht das Resultat beeinflussen:

1. Mein Strahlenbündel hat einen wesentlich größeren Querschnitt — es kann sein, daß ich deshalb noch Rekombination mit beobachte, die in einem schmalen Strahl deshalb nicht stattfindet, weil die gebildeten Ionen aus diesem herausdiffundieren, ehe sie rekombinieren können.

2. Es wäre möglich, daß die von Schaffernicht benutzte Anordnung von nicht sehr engen Blenden einen merklichen Durchgriff in den Stoßraum hinein hat. Wenn dieser so kurz ist, daß man nicht in genügender Entfernung von den Blenden beobachten kann, dann könnten Elektronen von etwas verschiedener Geschwindigkeit zur Anregung beitragen und schmale Einschnitte und Zacken ausgleichen.

Diese Arbeit wurde angeregt von Herrn Geheimrat Wilhelm Wien, dessen ich an dieser Stelle dankbarst gedenken möchte. Ihre Ergebnisse wurden unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Walther Gerlach gewonnen, dem ich für sein großes Interesse und die stete Förderung herzlich danke. Herrn Dr. F. Kirchner möchte ich meinen Dank dafür aussprechen, daß er mir nach dem Tode von Herrn Geheimrat Wien die Fortführung der Arbeit ermöglichte. Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. E. Rüchardt und Herrn Dr. W. Schütz für viele freundliche Ratschläge.

München, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1931.

Die inneren Freiheitsgrade des Elektrons.

Von **V. Fock** in Leningrad.

(Eingegangen am 5. Februar 1931.)

Es wird gezeigt, daß das Diracsche Elektron außer dem Spin noch einen zweiten inneren Freiheitsgrad hat, der als Rotation in einem fingierten Raume gedeutet werden kann. Im Falle eines konstanten Magnetfeldes werden für die Operatoren, welche diesen Freiheitsgrad beschreiben, Darstellungen gefunden, die für alle Werte der Zeit t gelten. Für das freie Elektron werden außerdem auch die Spinmatrizen explizit als Funktionen der Zeit dargestellt. Durch Mittelwertbildung wird man auf die Paulische Theorie des Spins zurückgeführt.

Nach der relativistischen Quantenmechanik hat das Elektron außer den drei gewöhnlichen Freiheitsgraden, welche durch die Koordinaten x, y, z oder durch die Impulskomponenten p_x, p_y, p_z beschrieben werden können, noch zwei weitere, die man als „innere Freiheitsgrade" bezeichnen kann. Der eine von ihnen — der Spin — charakterisiert die magnetischen Eigenschaften des Elektrons; seine Existenz wird durch das Experiment gefordert. Unerwartet erscheint dagegen der andere innere Freiheitsgrad, welcher für die negativen Energiewerte verantwortlich ist; ob ihm eine physikalische Bedeutung zukommt, ist zurzeit noch eine offene Frage.

In der Schrödingerschen Wellengleichung werden nur die drei gewöhnlichen Freiheitsgrade in Betracht gezogen. Durch die Paulische Erweiterung der Wellengleichung wird außerdem noch der erste innere Freiheitsgrad, der Spin, berücksichtigt. Die Diracsche Wellengleichung beschreibt auch den zweiten inneren Freiheitsgrad.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Kenntnis dieses zweiten Freiheitsgrades ist kürzlich von E. Schrödinger* erzielt worden, welcher gezeigt hat, daß er einer gewissen „Zitterbewegung" des Elektrons entspricht.

Die vorliegende Arbeit ist ein weiterer Beitrag in dieser Richtung. Es wird hier gezeigt, daß der zweite innere Freiheitsgrad einem Vorgang entspricht, welcher mit der Rotation eines starren Körpers in einem fingierten Raum verglichen werden kann. Diese Rotation erfolgt mit einer sehr großen Winkelgeschwindigkeit, deren Wert nahe gleich

$$2\omega_0 = \frac{4\pi mc^2}{h}$$

ist. Sie erschüttert das Elektron und überlagert sowohl dem Spin, als auch der Translation eine Zitterbewegung. Durch Mittelwertbildung über diese

* E. Schrödinger, Über die kräftefreie Bewegung in der relativistischen Quantenmechanik, Berl. Ber. 1930, S. 418.

Zitterbewegung läßt sich der zweite Freiheitsgrad eliminieren, und man wird auf die Paulische Theorie des Spins zurückgeführt.

Natürlich ist diese „anschauliche Deutung" nicht wörtlich zu nehmen, denn die Rotation geht nicht im gewöhnlichen Raume vor sich, und der ganze Vorgang läßt sich nicht korrespondenzmäßig beschreiben.

Den mathematischen Inhalt der Arbeit bildet die Integration der Bewegungsgleichungen für die Diracschen Matrizen. Die Integration der Gleichungen für den zweiten Freiheitsgrad — die Rotation — gelingt im Falle eines beliebigen Magnetfeldes bei fehlendem elektrischen Felde. Die Gleichungen für den Spin werden für den Fall der kräftefreien Bewegung integriert. Als Resultat ergibt sich eine explizite Darstellung der Diracschen Matrizen als Funktionen der Zeit. Diese Darstellung ermöglicht dann die Berechnung der Mittelwerte.

1. Aufstellung des Gleichungssystems für die beiden inneren Freiheitsgrade. Wir schreiben den Diracschen Energieoperator in der Form

$$H = c\,(\alpha_1 P_x + \alpha_2 P_y + \alpha_3 P_z) + mc^2\alpha_4 - e\varphi, \tag{1}$$

wo $P_x = p_x + e/c\,A_x$ usw. die Operatoren für die Komponenten der Bewegungsgröße sind.

Da es uns auf die physikalische Bedeutung der Operatoren ankommt, betrachten wir $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ nicht als fest gegebene Matrizen, sondern als allgemeine Operatoren (q-Zahlen), deren Darstellung wir zunächst nicht fixieren.

Wir bilden die sechs Größen

$$\sigma_x = -i\alpha_2\alpha_3; \qquad \sigma_y = -i\alpha_3\alpha_1; \qquad \sigma_z = -i\alpha_1\alpha_2, \tag{2}$$

$$\varrho_a = -i\alpha_1\alpha_2\alpha_3; \qquad \varrho_b = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4; \qquad \varrho_c = \alpha_4. \tag{3}$$

Das erste Tripel beschreibt den ersten und das zweite Tripel den zweiten inneren Freiheitsgrad des Elektrons. Die Größen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ sind die räumlichen Komponenten des Spins, die Größen $\varrho_a, \varrho_b, \varrho_c$ können, wie wir sehen werden, als Komponenten einer vektoriellen Größe in einem fingierten dreidimensionalen Euklidischen Raume (abc-Raum) gedeutet werden.

Es gelten die Vertauschungsregeln

$$\left.\begin{aligned} \sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x; \quad & \varrho_b\varrho_c = -\varrho_c\varrho_b = i\varrho_a; \\ \sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y; \quad & \varrho_c\varrho_a = -\varrho_a\varrho_c = i\varrho_b; \\ \sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z; \quad & \varrho_a\varrho_b = -\varrho_b\varrho_a = i\varrho_c. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Ferner ist jede Größe des ersten Tripels mit einer jeden des zweiten Tripels vertauschbar. Zwischen unseren ϱ und σ bestehen also dieselben Beziehungen

wie zwischen den bekannten Diracschen vierreihigen Matrizen ϱ und σ, so daß man für einen Zeitpunkt

$$\left.\begin{aligned} \sigma_x &= \sigma_1 \quad \sigma_y = \sigma_2 \quad \sigma_z = \sigma_3 \\ \varrho_a &= \varrho_1 \quad \varrho_b = \varrho_2 \quad \varrho_c = \varrho_3 \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

setzen kann.

Der Energieoperator, durch die ϱ und σ ausgedrückt, lautet

$$H = c\,\varrho_a(\sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z) + m c^2 \varrho_c - e\varphi. \tag{6}$$

Wir bezeichnen mit P den im folgenden oft auftretenden Operator

$$P = \sigma_x P_x + \sigma_y P_y + \sigma_z P_z \tag{7}$$

oder in der Schreibweise der dreidimensionalen Vektorrechnung

$$P = (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathfrak{P}). \tag{7*}$$

Bildet man nach dem Schema

$$\frac{dL}{dt} = \frac{\partial L}{\partial t} + \frac{2\pi i}{h}(HL - LH) \tag{8}$$

die Ableitung $\frac{dP}{dt}$, so findet man

$$\frac{dP}{dt} = -e(\sigma_x \mathfrak{E}_x + \sigma_y \mathfrak{E}_y + \sigma_z \mathfrak{E}_z). \tag{9}$$

Bei fehlendem elektrischen Felde und beliebigem Magnetfeld ist also der Operator P ein Integral der Bewegungsgleichungen.

Wir bilden nun die 16 Größen

1	σ_x	σ_y	σ_z
ϱ_a	$\varrho_a \sigma_x$	$\varrho_a \sigma_y$	$\varrho_a \sigma_z$
ϱ_b	$\varrho_b \sigma_x$	$\varrho_b \sigma_y$	$\varrho_b \sigma_z$
ϱ_c	$\varrho_c \sigma_x$	$\varrho_c \sigma_y$	$\varrho_c \sigma_z$

(10)

und berechnen nach (8) deren Ableitungen nach der Zeit. Bezeichnet man mit ω_0 die de Broglie sche Frequenz

$$\omega_0 = \frac{2\pi m c^2}{h}, \tag{11}$$

so bekommt man für ϱ_a, ϱ_b, ϱ_c die Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\varrho_a}{dt} &= -2\omega_0 \varrho_b \\ \frac{d\varrho_b}{dt} &= 2\omega_0 \varrho_a - 2\omega_0 \frac{P}{mc} \varrho_c \\ \frac{d\varrho_c}{dt} &= 2\omega_0 \frac{P}{mc} \varrho_b. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Für $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ bekommt man

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\sigma_x}{dt} &= \frac{2\omega_0}{mc}\varrho_a(P_y\sigma_z - P_z\sigma_y) \\ \frac{d\sigma_y}{dt} &= \frac{2\omega_0}{mc}\varrho_a(P_z\sigma_x - P_x\sigma_z) \\ \frac{d\sigma_z}{dt} &= \frac{2\omega_0}{mc}\varrho_a(P_x\sigma_y - P_y\sigma_x) \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

oder in Vektorbezeichnungen

$$\frac{d\boldsymbol{\sigma}}{dt} = \frac{2\omega_0}{mc}\varrho_a[\mathfrak{P}\times\boldsymbol{\sigma}]. \tag{13*}$$

Ferner

$$\frac{d\varrho_a\boldsymbol{\sigma}}{dt} = -2\omega_0\varrho_b\boldsymbol{\sigma} + \frac{2\omega_0}{mc}[\mathfrak{P}\times\boldsymbol{\sigma}], \tag{14}$$

$$\frac{d\varrho_b\boldsymbol{\sigma}}{dt} = 2\omega_0\varrho_a\boldsymbol{\sigma} - \frac{2\omega_0}{mc}\mathfrak{P}\varrho_c, \tag{15}$$

$$\frac{d\varrho_c\boldsymbol{\sigma}}{dt} = \frac{2\omega_0}{mc}\mathfrak{P}\varrho_b. \tag{16}$$

Außerdem gilt bekanntlich

$$\frac{d\mathfrak{r}}{dt} = c\varrho_a\boldsymbol{\sigma}. \tag{17}$$

Man beachte, daß in diesen Gleichungen nur Produkte untereinander vertauschbarer Operatoren auftreten.

Wir betrachten zunächst das Gleichungssystem (12). Da ϱ_a, ϱ_b und ϱ_c mit P vertauschbar sind, kann für diese Größen eine Darstellung gewählt werden, die in bezug auf P auf Diagonalform gebracht ist. Das bedeutet aber, nach einer Bemerkung von Dirac*, daß man in (12) die Größe P als eine Zahl betrachten kann. Die Gleichungen (12) fallen dann mit denjenigen zusammen, welchen die Richtungskosinusse eines im Raume der abc rotierenden Achsenkreuzes genügen, und zwar sind die Komponenten der Winkelgeschwindigkeit

$$\mathfrak{u}_a = -\frac{2\omega_0}{mc}P;\quad \mathfrak{u}_b = 0;\quad \mathfrak{u}_c = -2\omega_0. \tag{18}$$

Wenn P konstant ist, so ist auch die Winkelgeschwindigkeit konstant. Die Gleichungen (12) haben offenbar das Integral

$$H = c\varrho_a P + mc^2\varrho_c - e\varphi = \text{const}. \tag{19}$$

* P. A. M. Dirac, The principles of quantum mechanics, § 30. Oxford 1930.

Ebenso bedeuten die Gleichungen (13) — im Falle wo P_x, P_y, P_z vertauschbar sind, also ohne Magnetfeld — eine Drehung im Raume der x, y, z mit der Winkelgeschwindigkeit

$$\mathfrak{u}_x = -\frac{2\omega_0}{mc} P_x \varrho_a; \quad \mathfrak{u}_y = -\frac{2\omega_0}{mc} P_y \varrho_a; \quad \mathfrak{u}_z = -\frac{2\omega_0}{mc} P_z \varrho_a. \tag{20}$$

Diese Winkelgeschwindigkeit ist schnell variabel und dem absoluten Betrag nach viel kleiner als $2\omega_0$.

Die übrigen Gleichungen (14), (15), (16) sagen nichts Neues aus, denn sie sind Folgen von (12) und (13). Interessanteres ergibt dagegen eine Zusammenstellung von (15) und (17). Man bekommt, indem man beide Ausdrücke für $\varrho_a \sigma$ gleichsetzt:

$$\frac{d}{dt}\left(\mathfrak{r} - \frac{h}{4\pi mc} \varrho_b \sigma\right) = \frac{\mathfrak{P}}{m} \varrho_c. \tag{21}$$

Rechts steht eine Größe, die nach der dritten Gleichung (12) nicht sehr stark variabel ist und Eigenwerte von der Größenordnung der gewöhnlichen makroskopischen Geschwindigkeit hat. Das Glied

$$\frac{h}{4\pi mc} \varrho_b \sigma = \frac{\lambda_0}{4\pi} \varrho_b \sigma, \tag{22}$$

wo λ_0 die de Broglie'sche Wellenlänge ist, stellt also den „turbulenten" Anteil der Translationsbewegung dar, und durch eine Subtraktion wird die „Zitterbewegung" gewissermaßen abgespalten. Zu beachten ist, daß die Größe $\frac{1}{m}\mathfrak{P}\varrho_c$ bei gegebenem Impuls beiderlei Vorzeichen fähig ist. Das Vorzeichen hängt mit demjenigen der Energie zusammen, da für das letztere das Glied $mc^2\varrho_c$ im Energieoperator maßgebend ist.

2. Integration des Gleichungssystems für den zweiten inneren Freiheitsgrad. Wir wollen jetzt das System (12) integrieren, unter der Voraussetzung, daß P konstant ist. P kommutiert mit ϱ_a, ϱ_b, ϱ_c und kann, wie bemerkt, als eine Zahl betrachtet werden; daß diese Größe mit $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ nicht kommutiert, werden wir erst später zu berücksichtigen brauchen.

Wir machen für $\varrho_a, \varrho_b, \varrho_c$ den Ansatz

$$\left.\begin{aligned} \varrho_a &= l_1\ \varrho_a^0 + l_2\ \varrho_b^0 + l_3\ \varrho_c^0, \\ \varrho_b &= m_1 \varrho_a^0 + m_2 \varrho_b^0 + m_3 \varrho_c^0, \\ \varrho_c &= n_1\ \varrho_a^0 + n_2\ \varrho_b^0 + n_3\ \varrho_c^0, \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

wo $\varrho_a^0, \varrho_b^0, \varrho_c^0$ zeitunabhängige Matrizen (Integrationskonstanten) sind, die denselben Vertauschungsrelationen (4), wie $\varrho_a, \varrho_b, \varrho_c$ genügen. Solange man die ϱ allein (d. h. nicht mit den σ zusammen) betrachtet, kann man z. B.

$$\varrho_a^0 = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix}; \quad \varrho_b^0 = \begin{Vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{Vmatrix}; \quad \varrho_c^0 = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix} \tag{24}$$

setzen. Die l_k, m_k, n_k sind Funktionen der Größe P und der Zeit t, und haben denselben Bedingungen zu genügen, wie die Koeffizienten (Richtungskosinusse) einer räumlichen Drehung. Führt man (23) in (12) ein, so bekommt man für die l_k, m_k, n_k die gewöhnlichen (c-Zahl) Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\,l_k}{d\,t} &= -2\,\omega_0\,m_k, \\ \frac{d\,m_k}{d\,t} &= 2\,\omega_0\,l_k - \frac{2\,\omega_0}{m\,c}\,P\,n_k \qquad (k = 1, 2, 3), \\ \frac{d\,n_k}{d\,t} &= \frac{2\,\omega_0}{m\,c}\,P\,m_k, \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

welche mit den aus der Mechanik des starren Körpers bekannten Gleichungen identisch sind. Um unsere Gleichungen zu integrieren, setze man

$$\frac{P}{m\,c} = \operatorname{tg}\varepsilon; \quad \omega_0 = \omega\cos\varepsilon \qquad \left(-\frac{\pi}{2} < \varepsilon < \frac{\pi}{2}\right) \tag{26}$$

und führe eine Drehung um die b-Achse um den Winkel ε durch. Dieser Drehung entspricht die Substitution

$$\left.\begin{aligned} \varrho_a &= \quad \varrho_a^* \cos\varepsilon + \varrho_c^* \sin\varepsilon \\ \varrho_b &= \quad \varrho_b^* \\ \varrho_c &= -\varrho_a^* \sin\varepsilon + \varrho_c^* \cos\varepsilon. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Für die ϱ^* bekommt man die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\,\varrho_a^*}{d\,t} &= -2\omega\,\varrho_b^*, \\ \frac{d\,\varrho_b^*}{d\,t} &= 2\omega\,\varrho_a^* \\ \frac{d\,\varrho_c^*}{d\,t} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

Eine Lösung von (28) ist offenbar

$$\left.\begin{aligned} \varrho_a^* &= \varrho_a^{*0}\cos 2\omega\,t - \varrho_b^{*0}\sin 2\omega\,t, \\ \varrho_b^* &= \varrho_a^{*0}\sin 2\omega\,t + \varrho_b^{*0}\cos 2\omega\,t, \\ \varrho_c^* &= \varrho_c^{*0}, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

wo ϱ_a^{*0}, ϱ_b^{*0}, ϱ_c^{*0} die Anfangswerte von ϱ_a^*, ϱ_b^*, ϱ_c^* sind. Die Vertauschungsrelationen sind für alle ϱ dieselben. Aus (27) und (29) bekommt man für ϱ_a, ϱ_b, ϱ_c die Ausdrücke

$$\left.\begin{aligned} \varrho_a &= \varrho_a^{*0}\cos\varepsilon\cos 2\omega t - \varrho_b^{*0}\cos\varepsilon\sin 2\omega t + \varrho_c^{*0}\sin\varepsilon,\\ \varrho_b &= \varrho_a^{*0}\sin 2\omega t + \varrho_b^{*0}\cos 2\omega t,\\ \varrho_c &= -\varrho_a^{*0}\sin\varepsilon\cos 2\omega t + \varrho_b^{*0}\sin\varepsilon\sin 2\omega t + \varrho_c^{*0}\cos\varepsilon. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Wir haben somit eine Lösung des Systems (12) gefunden.

Für das Folgende ist es zweckmäßig, als Integrationskonstanten die Anfangswerte ϱ_a^0, ϱ_b^0, ϱ_c^0 von ϱ_a, ϱ_b, ϱ_c einzuführen. Tut man das, so bekommt man für ϱ_a, ϱ_b, ϱ_c die Ausdrücke (23) mit den folgenden Werten der Richtungskosinusse:

$$\left.\begin{aligned} l_1 &= \sin^2\varepsilon + \cos^2\varepsilon\cos 2\omega t,\\ l_2 &= -\cos\varepsilon\sin 2\omega t,\\ l_3 &= \sin\varepsilon\cos\varepsilon\,(1-\cos 2\omega t). \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

$$\left.\begin{aligned} m_1 &= \cos\varepsilon\sin 2\omega t,\\ m_2 &= \cos 2\omega t,\\ m_3 &= -\sin\varepsilon\sin 2\omega t. \end{aligned}\right\} \tag{31*}$$

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= \sin\varepsilon\cos\varepsilon\,(1-\cos 2\omega t),\\ n_2 &= \sin\varepsilon\sin 2\omega t,\\ n_3 &= \cos^2\varepsilon + \sin^2\varepsilon\cos 2\omega t. \end{aligned}\right\} \tag{31**}$$

Diese Größen sind also Lösungen des Gleichungssystems (25) mit den Anfangsbedingungen

$$\left.\begin{aligned} l_1^0 &= 1,\quad l_2^0 = 0,\quad l_3^0 = 0,\\ m_1^0 &= 0,\quad m_2^0 = 1,\quad m_3^0 = 0,\\ n_1^0 &= 0,\quad n_2^0 = 0,\quad n_3^0 = 1. \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Wir haben somit für den Fall eines beliebigen zeitlich konstanten Magnetfeldes eine explizite Darstellung der Operatoren ϱ_a, ϱ_b, ϱ_c gefunden, die für alle Werte von t gilt.

3. Integration des Gleichungssystems für den Spin. Wir wollen jetzt die weitere Voraussetzung machen, daß auch kein Magnetfeld vorhanden ist, d. h. daß das Elektron frei ist, und unter dieser Voraussetzung das Gleichungssystem für den Spin integrieren.

Wir multiplizieren die dritte Gleichung (12) mit

$$\frac{\mathfrak{P}}{P} = \frac{\mathfrak{P}\,(\mathfrak{P}\cdot\sigma)}{\mathfrak{P}^2}$$

und subtrahieren sie von (16). Wir bekommen, da der Impuls konstant ist,

$$\frac{d}{dt}\left(\varrho_c \sigma - \frac{\mathfrak{P}}{P}\varrho_c\right) = 0. \tag{33}$$

Wir haben also das Integral

$$\varrho_c\left(\sigma - \frac{\mathfrak{P}}{P}\right) = \text{constans}, \tag{34}$$

oder wenn wir den Einheitsvektor

$$\mathfrak{v}_1 = \frac{\mathfrak{P}}{|P|} \tag{35}$$

in der Richtung des Impulses $\mathfrak{P}$ oder — was dasselbe ist — der makroskopischen Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ einführen

$$\varrho_c[\sigma - \mathfrak{v}_1(\mathfrak{v}_1 \cdot \sigma)] = \varrho_c^0[\sigma^0 - \mathfrak{v}_1(\mathfrak{v}_1 \cdot \sigma^0)]. \tag{36}$$

Außerdem gilt, da P konstant ist,

$$(\mathfrak{v}_1 \cdot \sigma) = (\mathfrak{v}_1^0 \cdot \sigma^0). \tag{37}$$

In (36) und (37) haben wir vier Integrale, von denen drei unabhängig sind. Wir haben also nur den bereits gewonnenen Ausdruck (23) für ϱ_c in (36) einzutragen und diese Gleichung nach σ aufzulösen.

Hierbei müssen wir den folgenden wesentlichen Umstand beachten. Bei der Auflösung des Gleichungssystems (12) für $\varrho_a, \varrho_b, \varrho_c$ haben wir P als eine Zahl betrachtet. Das dürfen wir jetzt nicht mehr tun, denn P kommutiert nicht mit den Variablen $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$. Ebensowenig kommutieren mit diesen Variablen die Richtungskosinusse (31). Setzen wir aber

$$P = (\mathfrak{v}_1 \cdot \sigma)\,|P|, \tag{38}$$

so kommutiert $|P|$ — da es der Absolutbetrag des Impulses ist — sowohl mit den ϱ, als auch mit den σ, also mit allen Variablen, die im Gleichungssystem vorkommen. Entsprechend haben wir zu setzen

$$\sin\varepsilon = (\mathfrak{v}_1 \cdot \sigma)\sin\varepsilon'; \quad \cos\varepsilon = \cos\varepsilon'. \tag{39}$$

Hier hängt ε' nur vom Impuls, nicht aber vom Spin ab, und zwar ist

$$\operatorname{tg}\varepsilon' = \frac{|P|}{mc}; \quad \sin\varepsilon' = \frac{|\mathfrak{v}|}{c}, \tag{40}$$

wo $|\mathfrak{v}|$ den Absolutbetrag der makroskopischen dreidimensionalen Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bezeichnet.

Da wir eine simultane Darstellung beider Größentripeln ϱ und σ wünschen, müssen wir in (23) die Anfangswerte $\varrho_a^0, \varrho_b^0, \varrho_c^0$ nicht etwa von der Form (24), sondern als vierreihige Matrizen denken, die mit den

Anfangswerten $\sigma_x^0, \sigma_y^0, \sigma_z^0$ kommutieren. Das können wir z. B. erreichen, wenn wir

$$\left.\begin{aligned} \sigma_x^0 &= \sigma_1; \quad \sigma_y^0 = \sigma_2; \quad \sigma_z^0 = \sigma_3 \\ \varrho_a^0 &= \varrho_1; \quad \varrho_b^0 = \varrho_2; \quad \varrho_c^0 = \varrho_3 \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

setzen, wo $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$ und $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ die Diracschen Matrizen sind.

Die Richtungskosinusse (31) lassen sich nach (39) leicht durch $(\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma})$ und durch mit $\boldsymbol{\sigma}$ vertauschbare Größen ausdrücken. Bezeichnet man die Ausdrücke, welche aus (31) entstehen, wenn man ε durch ε' ersetzt, mit l_k', m_k', n_k', so gilt

$$\left.\begin{aligned} l_1 &= l_1'; & l_2 &= l_2'; & l_3 &= (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma})\ l_3' \\ m_1 &= m_1'; & m_2 &= m_2'; & m_3 &= (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma})\, m_3' \\ n_1 &= (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma})\, n_1'; & n_2 &= (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma})\, n_2'; & n_3 &= n_3' \end{aligned}\right\} \tag{42}$$

Die Formeln (23) lauten jetzt

$$\left.\begin{aligned} \varrho_a &= \varrho_a^0\ l_1' + \varrho_b^0\ l_2' + \varrho_c^0 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)\ l_3', \\ \varrho_b &= \varrho_a^0 m_1' + \varrho_b^0 m_2' + \varrho_c^0 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)\, m_3', \\ \varrho_c &= \varrho_a^0 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)\, n_1' + \varrho_b^0 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)\, n_2' + \varrho_c^0 n_3'. \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Wir können jetzt aus (36) die 12 Größen $\boldsymbol{\sigma}$, $\varrho_a\boldsymbol{\sigma}$, $\varrho_b\boldsymbol{\sigma}$, $\varrho_c\boldsymbol{\sigma}$ berechnen. Wir bekommen nach einigen Rechnungen*, wobei von den Formeln

$$\left.\begin{aligned} &(\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)^2 = 1; \quad (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)\, \boldsymbol{\sigma}^0 = \mathfrak{v}_1 - i[\mathfrak{v}_1 \times \boldsymbol{\sigma}^0] \\ &(\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)\, [\mathfrak{v}_1 \times \boldsymbol{\sigma}^0] = i[\boldsymbol{\sigma}^0 - \mathfrak{v}_1 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)] \end{aligned}\right\} \tag{44}$$

Gebrauch gemacht wird, die folgenden Ausdrücke

$$\boldsymbol{\sigma} = (n_2' \varrho_a - n_1' \varrho_b^0)\, [\mathfrak{v}_1 \times \boldsymbol{\sigma}^0] + n_3' \boldsymbol{\sigma}^0 + (1 - n_3')\, \mathfrak{v}_1 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0), \tag{45}$$

$$\varrho_a \boldsymbol{\sigma} = (m_2' \varrho_a^0 - m_1' \varrho_b^0)\, [\boldsymbol{\sigma}^0 - \mathfrak{v}_1 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)] - m_3' [\mathfrak{v}_1 \times \boldsymbol{\sigma}^0] + (l_1' \varrho_a + l_2' \varrho_b^0)\, \mathfrak{v}_1 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0) + l_3' \varrho_c^0 \mathfrak{v}_1. \tag{46}$$

$$\varrho_b \boldsymbol{\sigma} = (-l_2' \varrho_a^0 + l_1' \varrho_b^0)\, [\boldsymbol{\sigma}^0 - \mathfrak{v}_1 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)] + l_3' [\mathfrak{v}_1 \times \boldsymbol{\sigma}^0] + (m_1' \varrho_a^0 + m_2' \varrho_b^0)\, \mathfrak{v}_1 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0) + m_3' \varrho_c^0 \mathfrak{v}_1. \tag{47}$$

$$\varrho_c \boldsymbol{\sigma} = (n_1' \varrho_a^0 + n_2' \varrho_b^0)\, \mathfrak{v}_1 + (n_3' - 1)\, (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}^0)\, \varrho_c^0 \mathfrak{v}_1 + \varrho_c^0 \boldsymbol{\sigma}^0. \tag{48}$$

Wir haben somit die Berechnung der Operatoren (10) als Funktionen der Zeit zu Ende geführt.

4. Übergang zur Paulischen Theorie des Spins durch Mittelwertbildung. Wir wollen jetzt die innere Rotation als eine Art Turbulenzbewegung auffassen und durch Mittelwertbildung zur „ausgeglichenen" Bewegung übergehen. Es zeigt sich, daß man auf diese Weise im wesentlichen auf die Paulische Theorie des Spins zurückkommt, was ja auch zu erwarten ist, denn die Mittelwertbildung über die Bewegung des zweiten inneren Freiheitsgrades bedeutet dessen Elimination.

* Zuerst berechnet man $\varrho_c\boldsymbol{\sigma}$, dann $\boldsymbol{\sigma}$ und die übrigen Größen.

Wir bezeichnen die Mittelwertbildung, wie üblich, durch Überstreichung. Die Mittelwerte der Richtungskosinusse sind

$$\left.\begin{array}{lll} \overline{l_1'} = \sin^2\varepsilon' & \overline{l_2'} = 0 & \overline{l_3'} = \sin\varepsilon'\cos\varepsilon' \\ \overline{m_1'} = 0 & \overline{m_2'} = 0 & \overline{m_3'} = 0 \\ \overline{n_1'} = \sin\varepsilon'\cos\varepsilon' & \overline{n_2'} = 0 & \overline{n_3'} = \cos^2\varepsilon'. \end{array}\right\} \tag{49}$$

Die Mittelwerte von $\varrho_a, \varrho_b, \varrho_c$ bekommt man, wenn man (49) in (43) einführt. Sie lauten

$$\left.\begin{array}{l} \overline{\varrho}_a = \varrho_a^0 \sin^2\varepsilon' + \varrho_c^0 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sin\varepsilon'\cos\varepsilon' \\ \overline{\varrho}_b = 0 \\ \overline{\varrho}_c = \varrho_a^0 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sin\varepsilon'\cos\varepsilon' + \varrho_c^0 \cos^2\varepsilon' \end{array}\right\} \tag{50}$$

oder wenn man die konstante Matrix

$$\varrho = \varrho_c^{*0} = \varrho_a^0 (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sin\varepsilon' + \varrho_c^0 \cos\varepsilon', \tag{51}$$

die wir früher mit ϱ_c^{*0} bezeichnet haben, einfach mit ϱ bezeichnet:

$$\left.\begin{array}{l} \overline{\varrho}_a = \varrho \cdot (\mathfrak{v}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sin\varepsilon', \\ \overline{\varrho}_b = 0 \\ \overline{\varrho}_c = \varrho \cos\varepsilon'. \end{array}\right\} \tag{52}$$

Man sieht, daß die Mittelwerte von $\varrho_a, \varrho_b, \varrho_c$ miteinander vertauschbar sind. Die Matrix ϱ hat eine einfache Bedeutung: sie gibt das Vorzeichen der Energie. Beim Übergang zur Paulischen Theorie hat man sie durch $+1$ zu ersetzen. Beachtet man die Bedeutung (40) von $\sin\varepsilon'$, so lassen sich die Formeln (52) auch schreiben:

$$\left.\begin{array}{l} \overline{\varrho}_a = \varrho \dfrac{(\mathfrak{v} \cdot \boldsymbol{\sigma})}{c} \\ \overline{\varrho}_b = 0 \\ \overline{\varrho}_c = \varrho \sqrt{1 - \dfrac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}^{*}. \end{array}\right\} \tag{53}$$

---

* Die von E. Schrödinger auf S. 418 l. c. „trotz Fock" angenommene Vermutung, daß $\varrho_c = \alpha_4$ der klassischen Größe $\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}$ korrespondiert, trifft wie man sieht, zwar nicht für ϱ_c selbst, wohl aber für dessen Mittelwert $\overline{\varrho}_c$ zu. Ohne Mittelwertbildung muß man aber als quantenmechanischen Operator für $\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}$ „trotz Schrödinger" notwendigerweise den inversen Operator von $\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}$, nämlich $mc^2 (H + e\varphi)^{-1}$ auffassen, wie es auch in der von E. Schrödinger zitierten Arbeit des Verfassers (ZS. f. Phys. **55**, 127, 1930) gemacht wurde.

Weiterhin bilden wir die Ausdrücke für den mittleren Spin,

$$\bar{\sigma} = \sigma^0 - \sin\varepsilon' \cos\varepsilon' \, \varrho_b^0 [\mathfrak{v}_1 \times \sigma^0] - \sin^2\varepsilon' [\sigma^0 - \mathfrak{v}_1 (\mathfrak{v}_1 \cdot \sigma^0)], \tag{54}$$

die durch c dividierte mittlere Geschwindigkeit

$$\overline{\varrho_a \sigma} = \varrho \, \mathfrak{v}_1 \sin\varepsilon' = \varrho \frac{\mathfrak{v}}{c} \tag{55}$$

und die Mittelwerte der übrigen Größen

$$\overline{\varrho_b \sigma} = \sin\varepsilon' \cos\varepsilon' [\mathfrak{v}_1 \times \sigma^0] + \sin^2\varepsilon' \, \varrho_b^0 [\sigma^0 - \mathfrak{v}_1 (\mathfrak{v}_1 \cdot \sigma^0)] \tag{56}$$

$$\overline{\varrho_c \sigma} = \varrho_c^0 \sigma^0 + \mathfrak{v}_1 \sin\varepsilon' \, \varrho_a^{*0}. \tag{57}$$

Wir betrachten zunächst den Ausdruck (55) für die Geschwindigkeit. Da man beim Übergang zur Paulischen Theorie des Spins (und auch zur klassischen Theorie) das positive Vorzeichen der Energie wählen muß, und also $\varrho = 1$ zu setzen hat, sieht man sofort, daß der Mittelwert der Diracschen Operatoren $\varrho_a \sigma$ gleich der durch c dividierten gewöhnlichen dreidimensionalen Geschwindigkeit ist, wie bereits Schrödinger (l. c.) gezeigt hat.

Wir betrachten jetzt den mittleren Spin und prüfen, in welcher Näherung er die gewöhnlichen Vertauschungsrelationen erfüllt. Wir haben

$$(\bar{\sigma}_x)^2 = 1 - \sin^2\varepsilon' (\mathfrak{v}_{1x}^2 + \mathfrak{v}_{1y}^2) \tag{58}$$

$$\bar{\sigma}_x \cdot \bar{\sigma}_y = i \bar{\sigma}_z - i \sin^2\varepsilon' \, \mathfrak{v}_{1z} (\mathfrak{v}_1 \cdot \sigma^0) + \sin^4\varepsilon' \, \mathfrak{v}_{1x} \mathfrak{v}_{1y}. \tag{59}$$

Man sieht, daß bis auf Größen von der Ordnung $\mathfrak{v}^2/c^2$ die gewöhnlichen Vertauschungsrelationen gelten.

Wir wollen jetzt die Bewegungsgleichung für den mittleren Spin ableiten.

Wir haben nach (13)

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{4\pi c}{h} \varrho_a [\mathfrak{P} \times \sigma]. \tag{60}$$

Wir wollen annehmen, daß das Elektron sich in einem zeitlich konstanten (oder jedenfalls im Vergleich zur de Broglieschen Frequenz ω_0 wenig variablen) Magnetfeld bewegt, und suchen den Mittelwert von $d\sigma/dt$. In der obigen Form eignet sich aber die Gleichung zur Mittelwertbildung nicht, denn die Bewegungsgröße $\mathfrak{P}$ ist nicht konstant, so daß in der Gleichung Produkte von drei variablen Faktoren vorkommen, während wir nur Mittelwerte von $\varrho_a \sigma$ kennen. Wir müssen also zuerst die Gleichung umformen. Das gelingt mit Hilfe der identischen Relation

$$[\mathfrak{P} \times \sigma] = \frac{i}{2} (P\sigma - \sigma P), \tag{61}$$

welche ergibt:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{2\pi i}{h} c (P \varrho_a \sigma - \varrho_a \sigma P). \tag{62}$$

Da P konstant ist, haben wir jetzt nur noch das Produkt $\varrho_a \sigma$ zu mitteln. Nach (55) haben wir, wenn wir $\varrho = 1$ setzen:

$$\overline{\varrho_a \sigma} = \frac{\mathfrak{v}}{c}. \tag{63}$$

Diese Formel haben wir zwar nur für das freie Elektron bewiesen, wegen der Gleichung (15) kann man aber annehmen, daß sie auch für das Elektron im Magnetfeld näherungsweise gültig bleibt. Wenn man die Relativitätskorrektion vernachlässigt, kann man dafür auch

$$\overline{\varrho_a \sigma} = \frac{\mathfrak{P}}{mc} \tag{64}$$

setzen. Wir bekommen also, indem wir den Mittelwert von (62) nehmen,

$$\overline{\frac{d\sigma}{dt}} = \frac{1}{m} \cdot \frac{2\pi i}{h} (P \mathfrak{P} - \mathfrak{P} P). \tag{65}$$

In P dürfen wir für σ den Mittelwert $\bar{\sigma}$ setzen. Mit Hilfe der Gleichungen

$$\frac{2\pi i}{h} (P_y P_z - P_z P_y) = \frac{e}{c} \mathfrak{H}_x \quad \text{(und zyklisch)}$$

bekommen wir aus (65), wenn wir noch $\overline{\frac{d\sigma}{dt}}$ durch $\frac{d\bar{\sigma}}{dt}$ ersetzen,

$$\frac{d\bar{\sigma}}{dt} = -\frac{e}{mc} [\bar{\sigma} \times \mathfrak{H}]. \tag{66}$$

Das ist die bekannte Gleichung für den Spin, die aus der Paulischen Wellengleichung mit dem Energieoperator

$$H = \frac{1}{2m} P^2 - e\varphi \tag{67}$$

oder

$$H = \frac{1}{2m} \mathfrak{P}^2 + \mu_0 (\sigma \cdot \mathfrak{H}) - e\varphi \tag{68}$$

folgt. Das magnetische Moment des Elektrons ist hier mit μ_0 bezeichnet:

$$\mu_0 = \frac{he}{4\pi mc}. \tag{69}$$

Mit $h/4\pi$ multipliziert läßt sich Gleichung (66) auch schreiben:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{h}{4\pi}\bar{\sigma}\right) = -\mu_0[\bar{\sigma} \times \mathfrak{H}]. \tag{70}$$

Wir glauben somit gezeigt zu haben, daß die Paulische Theorie des Spins nicht nur formal, sondern auch physikalisch durch Elimination des zweiten inneren Freiheitsgrades mit Hilfe der Mittelwertbildung aus der Diracschen Theorie des Elektrons folgt. Ferner kann man aus den obigen Ausführungen den Schluß ziehen, daß nicht der Spin selbst, sondern nur der zweite innere Freiheitsgrad eine relativistische Erscheinung ist.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, Januar 1931.

Über Umwandlungen von festen Metallphasen.

II. Die Allotropie der reinen Metalle.

Von **U. Dehlinger** in Stuttgart.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1931.)

Einfluß der von der Gittersymmetrie abhängigen Entropie des Valenzelektronensystems auf die thermodynamische Stabilität der hexagonalen und kubischen Modifikation von Cer, Kobalt und Thallium. — Abhängigkeit der Entropie von der Koordinationszahl. — Anwesenheit eines zweiten, teilweise nicht entarteten Elektronensystems beim Eisen. — Erklärung der Umwandlung $\beta-\gamma$ und $\gamma-\delta$ des Eisens.

In einer vorhergehenden Mitteilung* (I) wurde auf Grund experimenteller Tatsachen gezeigt, daß die Existenz des festen Umwandlungspunktes der Legierung AuCu nur durch die Annahme einer von der Gittersymmetrie abhängigen Entropieänderung der Valenzelektronen des Metalls erklärt werden kann. Es liegt nun nahe, diesen Gesichtspunkt auch auf die Umwandlungen der reinen Metalle** anzuwenden.

Dies kann ohne weiteres bei den Metallen *Cer*, *Kobalt* und *Thallium* geschehen: Sie wandeln mit steigender Temperatur ihr hexagonales Gitter mit dichtester Kugelpackung in ein kubisch-flächenzentriertes gleicher Koordinationszahl, aber höherer Symmetrie um. Höherer Gittersymmetrie entspricht aber größere Elektronenentropie. Somit kann die Umwandlungstemperatur aus folgender Gleichung für die freie Energie erhalten werden:

$$\Delta F = \Delta U_0 - T\Delta S_0 = 0,$$

worin die Energie ΔU_0 und die Entropie ΔS_0, weil auf die entarteten Valenzelektronen bezüglich, temperaturunabhängig anzunehmen sind, wie weiter unten näher ausgeführt wird. In Fig. 1 ist der Verlauf der freien Energie der Valenzelektronen in den beiden Modifikationen schematisch dargestellt. Wenn die Differenz dieser Größen gleichzeitig den gesamten Unterschied der freien Energien der beiden Kristalle angeben soll, so muß vorausgesetzt werden, daß die spezifische Wärme der Atomschwingungen in beiden Gittern annähernd gleich ist. Eine experimentelle Stütze dafür geben die Messungen der spezifischen Wärme von Co***, wonach deren

* U. Dehlinger u. L. Graf, ZS. f. Phys. **64**, 359, 1930.

** P. P. Ewald u. C. Herrmann, Strukturbericht der ZS. f. Krist. 1930; M. C. Neuburger, Röntgenographie der Metalle, Stuttgart 1929.

*** S. Umino, Sc.Reports Tohoku Univ. **16**, 593, 1927.

Temperaturkurven für die Modifikation unterhalb des Umwandlungspunktes und für die β-Modifikation oberhalb des Umwandlungspunktes sich stetig aneinanderschließen*. Für Co** und Tl*** ist die Umwandlungswärme ΔU_0 gemessen; daraus und aus den Umwandlungstemperaturen erhält man folgende Werte für die Entropiedifferenz:

	ΔU_0 cal/Mol	T_0 abs.	ΔS_0	g
Co	62	750	0,083	1,04
Tl	49	504	0,097	1,05

Die Größe g ist dabei definiert durch

$$\Delta S_0 = R \ln g.$$

Sie bezeichnet die Vielfachheit der Elektronenterme**** und hat im kubischen Gitter für S-Terme den Wert 1, für P-Terme den Wert 2. Der

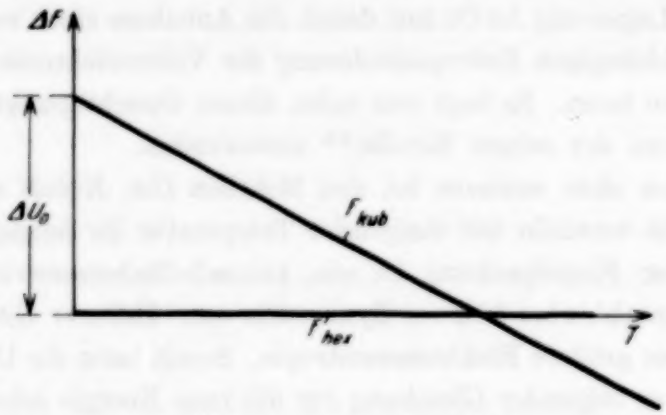


Fig. 1. Freie Energien bei Symmetrieänderung.

bei beiden Metallen nahezu übereinstimmende Wert von g liegt also innerhalb der theoretisch möglichen Grenzen.

Außer den genannten Metallen besitzen Umwandlungen das Zinn, Mangan und Eisen. Die Diamantstruktur des grauen Zinns zeigt aber, daß es sich bei diesem Stoff um den Übergang in eine nichtmetallische Bindungsart handelt, die nicht nach den hier angewandten Gesichtspunkten zu behandeln ist. Die komplizierten Umwandlungen des Mn sind in ihrer Temperaturabhängigkeit noch nicht genügend klargestellt.

* Über die Möglichkeit, durch Annahme einer anomalen spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen das Nernstsche Theorem wieder zu erfüllen, vgl. W. Schottky, Thermodynamik, S. 245.

** S. Umino, Sc. Reports Tohoku Univ. **16**, 593, 1927.

*** Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1486.

**** H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133, 1929.

So bleibt nur noch das *Eisen* übrig. Bei seinen Umwandlungen ändert sich nicht die Gittersymmetrie, sondern die *Koordinationszahl*, die im raumzentrierten Gitter 8, im flächenzentrierten γ-Gitter 12 ist. Ein analoger Fall tritt bei der Legierung $AuCu_3$ auf. Auch hier ändert sich beim Übergang von der Verbindung zum Mischkristall nicht die Gittersymmetrie, sondern die Koordinationszahl strukturell gleichwertiger Atome. Trotzdem besteht ein scharfer Umwandlungspunkt, und der Zwischenzustand macht sich in derselben Weise wie beim AuCu bemerkbar, wie in einer weiteren Mitteilung ausgeführt werden wird. Man muß also ebenso wie dort eine Änderung der Entropie des Elektronensystems bei der Umwandlung annehmen*, die jetzt aber durch die Änderung der Koordinationszahl verursacht ist. Es muß dazu zwischen den benachbarten Atomen ein Elektronenaustausch stattfinden, der bekanntlich zwei Terme gleicher** Energie zur Folge hat. Somit entspricht einer Vermehrung der Koordinationszahl eine Vergrößerung der Entropie; sind z_1 und z_2 die beiden Koordinationszahlen, so ist der Entropieunterschied für jedes austauschfähige Elektron zu

$$\Delta S_0 = R \ln \frac{z_1}{z_2}.$$

anzunehmen.

Auch in anderer Hinsicht ist das Eisen komplizierter als die oben behandelten Metalle. Das Wiedererscheinen der raumzentrierten kubischen Phase*** bei hoher Temperatur zeigt, daß man mit der Annahme eines temperaturunabhängigen Entropieunterschiedes zwischen β- und γ-Eisen nach Art der Fig. 1 nicht mehr auskommt. Andererseits spricht der rasche und vollständige Verlauf der Umwandlungen beim reinen Eisen für eine reine Formänderung der Gitter ohne Beteiligung eines diffusionsartigen Prozesses, so daß nach den Erfahrungen bei AuCu die Umwandlung auf eine

---

* Eine gruppentheoretische Behandlung des Problems würde wohl die Analogie der beiden Fälle besonders deutlich zeigen. Beim einen handelt es sich um die Änderung der Punktsymmetrie, beim anderen um die der Translationsgruppe.

** Genauer mit einer Termaufspaltung, die gegenüber der thermischen Energie nicht in Betracht kommt. Am absoluten Nullpunkt selbst wird daher auch dieser Entropieunterschied nicht mehr in Erscheinung treten. So läßt nach A. Eucken u. H. Werth der wahre Verlauf der spezifischen Wärmen bei sehr tiefen Temperaturen sogar einen Entropieunterschied entgegengesetzten Vorzeichens vermuten (ZS. f. anorg. Chem. **188**, 152, 1930).

*** A. Westgren u. A. E. Lindh, ZS. f. phys. Chem. **98**, 181, 1921; A. Westgren u. G. Phragmen, ebenda **102**, 1, 1922; ZS. f. Phys. **33**, 777, 1925; F. Wever u. P. Giani, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenforsch. **7**, 59, 1925.

Zustandsänderung der Elektronen allein zurückgeführt werden muß und die Entropie der Atomanordnung — z. B. infolge der Existenz zweier verschiedenartiger Eisenatome — keine Rolle spielen kann.

Bekanntlich enthält aber das Eisen außer den „Valenzelektronen" der äußersten Schale ein *weiteres System* von mehr oder weniger freien Elektronen: Es sind dies die Elektronen der nächstinneren, im Aufbau befindlichen Schale*, welche hauptsächlich für den Ferromagnetismus verantwortlich zu machen sind. Wie im folgenden gezeigt werden soll, verläuft die freie Energie dieses Systems nicht mehr geradlinig mit der Temperatur, und zwar ist die Krümmung bei der raumzentrierten Modifikation stärker als beim γ-Zustand, so daß sich die beiden Kurven in zwei Punkten schneiden können.

Nach Fermi, Pauli und Sommerfeld** ist das System der Valenzelektronen im Metall vollständig entartet, daher ist seine spezifische Wärme verschwindend klein und seine Entropie von der Temperatur annähernd unabhängig. Demgegenüber zeigt der anomale und von der Magnetisierung abhängige Verlauf der spezifischen Wärme der ferromagnetischen Metalle, daß die „inneren" Elektronen dieser Metalle in der Nähe des Curiepunktes in bezug auf ihren Spin nicht mehr als entartet angesehen werden dürfen***. Für Temperaturen oberhalb des Curiepunktes geht dasselbe aus dem Verlauf des Paramagnetismus hervor: Nach Pauli (l. c.) hat ein entartetes Elektronengas eine annähernd temperaturunabhängige paramagnetische Suszeptibilität, während das nicht mehr entartete Gas dem Curieschen Gesetz folgt. In Fig. 2 ist der theoretische Temperaturverlauf der reziproken Suszeptibilität nach Pauli wiedergegeben, in Fig. 3 die Messungen der Suszeptibilität von β-, γ- und δ-Eisen nach Weiss und Foëx****. Die Kurven für β und δ fügen sich gut zu einer einzigen zusammen und ergeben dann einen wesentlich steileren Verlauf als die Kurve für γ-Eisen. Sind die magnetischen Momente des Einzelatoms in beiden Modifikationen dieselben, so ist daraus zu schließen, daß das innere Elektronensystem im γ-Eisen wesentlich stärker entartet ist als in β und δ.

---

* Siehe z. B. A. Eucken, Chemische Physik, 1930, S. 796.

** E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926; W. Pauli, ebenda **41**, 81, 1927; A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 1928.

*** Der Curiepunkt von Co liegt weit über dem Umwandlungspunkt. Bei der oben besprochenen Umwandlung des Co sind deshalb dessen innere Elektronen noch vollständig entartet und unterscheiden sich nicht von den Valenzelektronen.

**** P. Weiss u. C. Foëx, Journ. de phys. **1**, 745, 1911.

Slater* hat erkannt, daß ein komprimiertes Elektronengas, wie es die Valenzelektronen darstellen, keinen Ferromagnetismus besitzen kann, da sich bei kleinen Abständen der Atome die Spins der benachbarten Elektronen gegenseitig kompensieren. Die inneren Elektronen der ferromagnetischen Metalle dagegen müssen nach ihm als expandiertes Gas betrachtet werden, in dem die Wechselwirkung benachbarter Atome nicht mehr zur Kompensation der Spins genügt. Auch danach ist also dieses

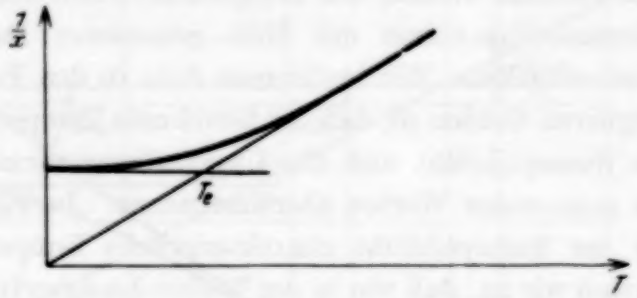


Fig. 2. Theoretischer Verlauf der Suszeptibilität.

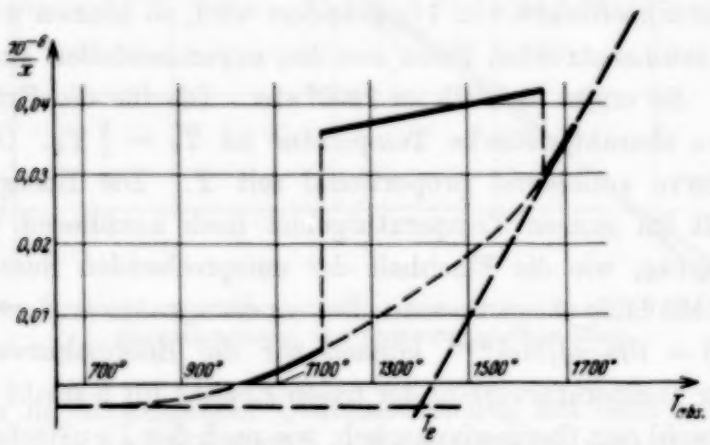


Fig. 3. Experimenteller Verlauf der Suszeptibilität.

System als nicht entartet anzusehen. Weiterhin kann mit Slater auch der Unterschied zwischen raum- und flächenzentriertem Gitter erklärt werden: Da die Wechselwirkung der nächstbenachbarten Atome die Entartung des Elektronengases vergrößert — gleichzeitig auch dem Ferromagnetismus entgegenarbeitet —, so muß bei einer Vergrößerung der Koordinationszahl die Entartung stärker und der Ferromagnetismus kleiner werden, ohne daß sich am einzelnen Atom etwas zu ändern braucht.

Die ferromagnetische Bindung selbst kommt also nicht durch die Wechselwirkung der nächstbenachbarten Atome, sondern der Atome zweiter und

* J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 509, 1930.

höherer Sphäre zustande. Ein experimenteller Hinweis darauf kann in der Tatsache gesehen werden, daß das raumzentrierte Eisen sich am leichtesten in der Richtung [100] magnetisieren läßt*, also in einer Richtung, welche bei hoher Symmetrie den größten, nicht den kleinsten Atomabstand besitzt. Ebenso wird dadurch erklärt, warum in den Häuslerschen Legierungen das Mangan durch zwischengelagerte nichtmagnetische Atome verdünnt werden muß, damit ein Ferromagnetismus zustande kommen kann.

Es soll nun versucht werden, den Temperaturverlauf der freien Energie der beiden Eisenmodifikationen mit Hilfe gemessener Daten möglichst quantitativ wiederzugeben. Wir bestimmen dazu in den Formeln Paulis (l. c.) die verfügbaren Größen so, daß der berechnete Temperaturkoeffizient der reziproken Suszeptibilität und die Umwandlungswärmen $\beta - \gamma$ und $\gamma - \delta$ mit den gemessenen Werten übereinstimmen. In Fig. 2 ist die für die Entartung der Suszeptibilität charakteristische Temperatur T_e eingetragen. Nehmen wir an, daß wie in der Weiss-Langevinschen Theorie durch die ferromagnetische Wechselwirkung nur die Größe, nicht aber der Temperaturkoeffizient von $1/\chi$ geändert wird, so können wir den Wert von T_e im raumzentrierten Eisen aus den experimentellen Kurven Fig. 3 bestimmen. So ergibt sich $T_e = 1400^0$ abs. Die für die Entartung der Energiekurve charakteristische Temperatur ist $T'_e = \frac{3}{5} T_e$. Oberhalb T'_e geht die Kurve annähernd proportional mit T. Die Energiekurve für γ-Eisen läuft im ganzen Temperaturgebiet noch annähernd parallel zur Temperaturachse, wie die Flachheit der entsprechenden Suszeptibilitätskurve zeigt. Mit Hilfe der gemessenen Umwandlungswärmen $\beta \rightarrow \gamma = 218$** und $\gamma \rightarrow \delta = 108$ cal/Mol*** können wir die Energiekurven zeichnen (Fig. 4). Der Temperaturverlauf der freien Energie für β ergibt sich daraus eindeutig sowohl rein thermodynamisch, wie nach den Paulischen Formeln, die Kurve für γ ist eine Gerade, deren Neigung dem oben besprochenen, zunächst noch willkürlichen Entropieunterschied entspricht, deren Anfangspunkt aber festliegt. Wählt man den Entropieunterschied so, daß die Gerade in dem einen der Umwandlungspunkte die gekrümmte freie Energiekurve schneidet, so schneidet sie ohne weiteres noch in einem zweiten Punkt, dessen Temperatur sehr nahe der des zweiten Umwandlungspunktes liegt. Damit der Schnitt genau bei den Temperaturen $A_3 = 1179^0$ und $A_4 = 1674^0$ abs. erfolgt, ist eine geringfügige Veränderung der aus der Suszeptibilitätskurve bestimmten Größe T_e erforderlich. Die beste Überein-

* K. Honda u. S. Kaya, Sc. Reports Tohoku Univ. **15**, 721, 1926.
** H. Klinkhard, Ann. d. Phys. **84**, 167, 1927.
*** Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Ergänzungsband, S. 807.

stimmung erhält man für $T_e = 1450$, für welchen Wert* auch Fig. 4 gezeichnet ist. Ohne Zweifel liegt dieser Wert noch innerhalb der Fehlergrenzen der Suszeptibilitätskurve. Die Größe der zum Schnitt erforderlichen konstanten Entropiedifferenz beträgt $\Delta S_0 = 1{,}1$ cal/grad Mol. Auf ein Elektron pro Atom bezogen, würde sich daraus für g ein Wert von 1,7 er-

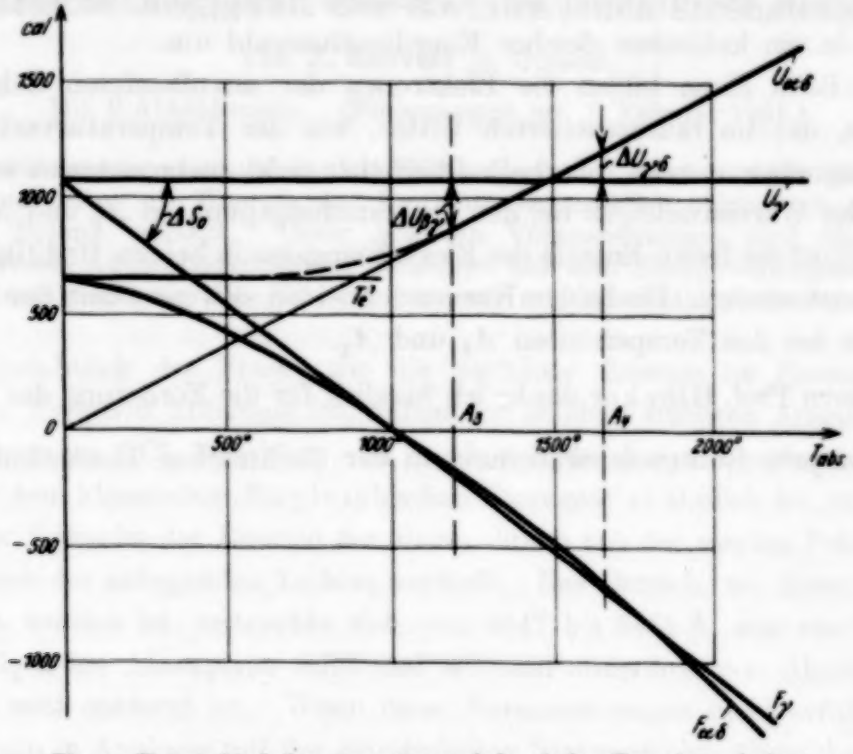


Fig. 4. Unterschied der gesamten und der freien Energie zwischen raumzentriertem und flächenzentriertem Eisen.

geben, der in befriedigender Übereinstimmung mit dem aus den Koordinationszahlen zu folgernden Wert von 1,5 steht. Man kann somit innerhalb der Fehlergrenzen die Umwandlungstemperaturen quantitativ aus den Umwandlungswärmen und der Entartungstemperatur des zur inneren Schale gehörenden Elektronensystems bestimmen.

Zusammenfassung.

1. Die Umwandlungen der reinen Metalle, soweit sie ohne Änderung der Bindungsart verlaufen, werden ebenso wie die von AuCu durch eine Zustandsänderung des Valenzelektronensystems verursacht.

* Um den sehr flachen Schnitt deutlicher zu machen, wurde in der zur Reproduktion gelangten Zeichnung die Kurve der freien Energie etwas zu weit nach rechts geschoben (Anmerkung bei der Korrektur).

2. Dabei ist diesem Elektronensystem eine temperaturunabhängige Entropie zuzuschreiben, die um so größer ist, je größer die Symmetrie und Koordinationszahl des Gitters ist.

3. Da somit die freie Energie des symmetrischen Gitters bei genügend hohen Temperaturen kleiner als die des unsymmetrischen wird, wandeln Cer, Kobalt und Thallium mit wachsender Temperatur ihr hexagonales Gitter in ein kubisches gleicher Koordinationszahl um.

4. Beim Eisen bilden die Elektronen der unvollendeten Schale ein System, das im raumzentrierten Gitter, wie der Temperaturverlauf des Paramagnetismus zeigt, oberhalb 1450° abs. nicht mehr entartet ist. Mit Hilfe der Wärmetönungen bei den Umwandlungspunkten A_3 und A_4 kann der Verlauf der freien Energie des Elektronengases in beiden Modifikationen gezeichnet werden. Die beiden Kurven schneiden sich innerhalb der Fehlergrenzen bei den Temperaturen A_3 und A_4.

Herrn Prof. Glocker danke ich herzlich für die Förderung der Arbeit.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung.

Von **J. Rekveld** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1931.)

Intensitätsmessungen an Methylalkohol zeigen, daß in der Nähe eines Absorptionsgebietes die Energie der Ramanlinien merklich stärker als mit der vierten Potenz verläuft. Unter gewissen Voraussetzungen wird die korrespondierende Absorptionsfrequenz berechnet aus dem Energieverhältnis zweier Linien und befriedigende Übereinstimmung mit Absorptionsdaten gefunden.

Hinsichtlich der Frage, wie die gestreute Energie im Ramaneffekt von der Frequenz abhängig ist, haben wir in einer früheren Arbeit* über Messungen an CCl_4 berichtet. Es ergab sich dabei eine Gesetzmäßigkeit, welche dem klassischen Rayleighschen Streugesetze ähnlich ist, und zwar daß der Zuwachs der Energie der Ramanlinien mit der vierten Potenz der Frequenz des anregenden Lichtes verläuft. Das Bereich, wo dieses Gesetz geprüft worden ist, erstreckte sich von 4047 bis 5461 Å, also ein Gebiet, wo CCl_4 keine Absorption zeigt und wo man außerdem von Absorptionsstellen weit entfernt ist. Wenn diese Voraussetzungen nicht erfüllt sind, kann man in Analogie mit der gewöhnlichen Streuung eine Abweichung von dieser Gesetzmäßigkeit erwarten, und es lag daher auf der Hand, näher zu untersuchen, wie der Einfluß von Absorptionsfrequenzen sich in der sekundären Streuung bemerkbar macht. Es liegen bereits Messungen an Quarz von Landsberg und Mandelstam** über dieses Problem vor. Diese Autoren bestimmen das Verhältnis der Energie von Ramanlinie und anregender Quecksilberlinie und finden, daß dies Verhältnis mit zunehmender Frequenz von 4047 bis 2654 Å um ungefähr 35% ansteigt. Sie legen selbst diesem Resultat keine hinreichende Genauigkeit bei, um sichere Schlüsse auf die Frequenzabhängigkeit ziehen zu können. Außerdem möchten wir bemerken, daß nicht der Verlauf des genannten Verhältnisses theoretisch interessant ist, sondern die Änderung der gestreuten Energie selbst. Es handelt sich doch um zwei verschiedenartige Abhängigkeiten, nämlich diejenige von der primären und die von der sekundären Streustrahlung.

* L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **61**, 593, 1930.
** Gr. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **60**, 375, 1930.

Man kann nun theoretisch erwarten, daß die Frequenzabhängigkeit für beide Typen eine andere ist.

Entsprechend dieser Bemerkung haben wir unsere Methode so gewählt, daß wir die gestreute Energie der Ramanlinien messen, bezogen auf gleiche einfallende Energie. Wie schon in der genannten Arbeit angegeben, hat diese Methode übrigens auch andere Vorteile, hinsichtlich welcher wir auf die Arbeit selbst verweisen möchten.

Mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungsarten hat G. Placzek* eine allgemeine Formel für die gestreute Energie unter Berücksichtigung der Dispersion der betreffenden Substanz abgeleitet. Im wesentlichen kann man einfach folgendes sagen: Betrachtet man eine sekundäre Streuung, so ist Licht mit einer Frequenz ν mit veränderter Frequenz $\nu \pm \nu_{mn}$ gestreut worden, und außerdem ist das streuende System von dem Zustand m in den Zustand n übergegangen oder umgekehrt, so daß gilt $E_n = E_m + h\nu_{mn}$, also ν_{mn} die Übergangsfrequenz bedeutet. Beim Berechnen der Übergangswahrscheinlichkeit von m zu n kann man nun gemäß der Dispersionstheorien von Ladenburg, Kramers oder Schrödinger verfahren. Es treten dann in der Rechnung alle die Wahrscheinlichkeiten der Übergänge auf, welche von m über einen dritten Zustand p nach n führen oder umgekehrt, insoweit sie nicht verboten sind. Hieraus ist wohl klar, daß sich in dem Ausdruck für die gestreute Energie ein Einfluß von Absorptionsfrequenzen bemerkbar machen muß, analog wie bei Dispersionsformeln. Es treten die bekannten Resonanznenner auf von der Form

$$\frac{C}{\nu_a^2 - \nu^2},$$

wo ν_a eine Absorptionsfrequenz bedeutet. Man sieht hieraus sofort, daß die Annäherung an eine Absorptionsstelle einen Zuwachs der Streuungsenergie zur Folge haben muß.

Es gibt nun eine sehr große Menge Flüssigkeiten, die im Sichtbaren oder Ultravioletten absorbieren, aber sich nicht für den beabsichtigten Zweck eignen. Erstens muß ein ziemlich starker Ramaneffekt auftreten und die Absorption nicht zu stark sein, weil sonst in der Nähe dieser Absorption die gestreuten Linien zu schwach werden. Weiter ist eine wichtige Voraussetzung, daß die in Betracht zu ziehende Substanz nicht etwa photochemisch zersetzt wird. Aus letzterem Grunde haben wir nach einigen Vorversuchen von einer weiteren Untersuchung an CCl_4 absehen müssen. Die genannten Bedingungen sind ziemlich befriedigend erfüllt beim Methyl-

* G. Placzek, ZS. f. Phys. **58**, 585, 1929.

alkohol, wo eine starke Linie auftritt mit $\nu_{mn} = 2832$* (Wellenzahl) und eine Absorption bei $\lambda = 2200$ Å vorliegt**. Übrigens ist es auch bei den Messungen von nicht geringer Wichtigkeit, daß nur einige starke Ramanlinien in dem schon ziemlich linienreichen ultravioletten Teil des Quecksilberspektrums auftreten. Es stellte sich nun aber als notwendig heraus, verschiedene Änderungen in der Versuchsanordnung und der Auswertung der Intensitäten anzubringen, angesichts der Erforschung im Ultravioletten von 3200 bis 2500 Å.

Das Versuchsrohr nach Wood wurde in der üblichen Form und mit flachem Fenster aus Quarz hergestellt. Zwecks Kühlung war dieses Gefäß in einen Blechkasten eingebaut (s. auch Rao***). Dieser war mit Ab- und Zufuhrleitung für Wasser versehen, das aus der Wasserleitung herbei-

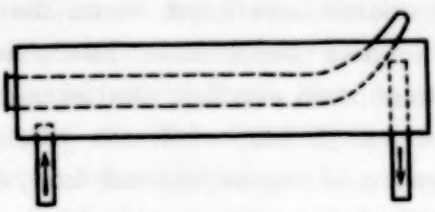


Fig. 1.

geführt wurde (Fig. 1). Der Kasten war oben offen und von innen mattschwarz lackiert, damit keine Reflexe vom auffallenden Licht auftreten können, welche einen Teil der Anschlagsenergie liefern würden, der bei der Messung der Energie der Quecksilberlinien nicht berücksichtigt werden kann. Nur $12^1/_2$ cm der Röhrenlänge ist in Übereinstimmung mit den Abmessungen der Quarzlampe für Einstrahlung offen; es ist daher erlaubt, bei auszuführenden Absorptionskorrektionen, die eingestrahlte, also auch die ausgestrahlte Energie pro Volumenelement für dieses Rohrstück als konstant anzunehmen. Der Spektrograph (Hilger E 2) stand direkt am Fenster des Rohres, was keinen merklichen Intensitätsverlust bedeutet gegenüber den Aufnahmen mit Linsen, weil der Spektrograph gefüllt ist. Es wurde in 7 Stunden auf Ilford-Special-Rapid-Platten eine brauchbare Schwärzung erhalten.

Die Quecksilberlinien wurden über einer amorphen Quarzplatte aufgenommen, die sich unter einem Winkel von 45^0 dort befand, wo sonst das Versuchsrohr stand. Es ist klar, daß man, um komplizierten Rechnungen zu entgehen, dafür sorgen muß, daß natürliches Licht auf die

* S. Venkateswaran u. A. Karl, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 466, 1928.
** V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919.
*** I. R. Rao, Proc. Amsterdam **33**, 632, 1930, Nr. 6.

Platte fällt. Aus diesem Grunde wurde bei der Arbeit der übliche metallisch reflektierende Aluminiumreflektor mit Mg-Oxyd diffus reflektierend gemacht.

Bei allen Aufnahmen wurde die Lampe mit konstanter Batteriespannung betrieben und dauernd kontrolliert; auch waren Spannung und Stromstärke bei Aufnahmen von Ramanspektra einerseits und Hg-Linien andererseits genau dieselben. Zum Vergleich der Schwärzungen wurden mit Hilfe einer geeichten Quarz-Wolfram-Bandlampe Marken auf der Platte angebracht. Wie aus Messungen von v. d. Held und Baars* hervorgeht, braucht man die Expositionsdauer bei der Aufnahme des Spektrums und der Marken nicht gleich lang zu nehmen, sondern diese dürfen um einen Faktor, 100 ungefähr, verschieden sein. Aus einer einfachen Überlegung ist klar, daß dies nur erlaubt sein kann, wenn man annimmt, daß das Schwärzungsverhältnis zweier bestimmter Energien, hervorgerufen mit Hilfe einer Standardlampe, von der Zeit unabhängig ist. Setzt man nun voraus, daß das Schwarzschildsche Gesetz gilt, also die Schwärzung durch $Z = C \cdot E\, t^p$ gegeben ist, so ist einleuchtend, das dies nur der Fall ist, wenn p für die zwei in Betracht gezogenen Wellenlängen konstant und gleich ist. Aus diesbezüglichen Messungen ergab sich nun, daß in unserem Bereich das p stark variiert, wie die Tabelle 1 angibt.

Tabelle 1.

Wellenlänge	2450 Å	2532 Å	2667 Å	2850 Å	3062 Å	3342 Å
P	0,76	0,77	0,80	0,88	0,90	0,90

Es folgt hieraus die Notwendigkeit, die Spektra und Schwärzungsmarken gleich lange zu belichten. Um Zeit zu ersparen, haben wir einen Stufenspalt mit sieben Stufen hergestellt**. Auf diese Weise ist es möglich, mit einer Belichtung sieben Marken auf einmal zu erhalten. Wegen der stark variierenden Empfindlichkeit der photographischen Platte und der abnehmenden Energie der Lampe im Ultravioletten waren mehrere dieser Serien erforderlich. Mit Hilfe der aus einer Eichung der Lampe bekannten wahren Temperatur und Berücksichtigung des Emissionskoeffizienten von Wolfram konnten die mikrophotometrisch gemessenen Schwärzungen dann auf Energie umgerechnet werden.

Die in Betracht gezogenen anregenden Linien haben die Wellenlängen 2537, 2652, 2894, 2967, 3022 und 3126 Å, und die bei jeder Linie gemessene

* E. F. M. v. d. Held u. B. Baars, ZS. f. Phys. **45**, 364, 1927.

** A. Elliott, The optical determination of relative abundance of isotopes, Diss. Utrecht 1930.

Ramanlinie entspricht einer Wellenzahldifferenz von 2832 cm^{-1}, korrespondierend mit einer Ultrarotbande bei 3,5 μ. Die gemessenen Energien von Hg-Linien und Ramanlinien müssen nun folgendermaßen korrigiert werden:

a) die Hg-Linien für Reflexion an der Quarzplatte und Absorption auf dem Wege von Rohrwand bis zur Rohrachse (wir haben die Ramanlinien immer in der Mitte photometriert, wo die Energie also von einem Punkte der Rohrachse herrührt);

b) die Ramanlinien für Absorption im Rohr bis zum Fenster.

Die Absorptionskorrektion an den Quecksilberlinien berechnet sich einfach mit Hilfe der Formel $I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c d}$ (ε = molekularer Extinktionskoeffizient, c = Konzentration in Mol/Liter und d = zurückgelegter Abstand). Um die Korrektion an den Ramanlinien anzubringen, haben wir in der Weise verfahren, wie in unserer Bemerkung zu einer Arbeit Sirkars* angegeben ist. Die Energie, welche ein in einer Entfernung x vom Fenster gelegenes Volumenelement der Rohrachse in den Spektrographen sendet, hängt vom Öffnungswinkel des Lichtkegels aus diesem Punkte nach dem Spalt und von der Absorption bis zum Fenster ab. Dies gibt Anlaß zu einem Integral von der Form

$$I = I_0 \int \frac{10^{-\varepsilon c x}}{x^2} \, dx$$

(wo I_0 die Energie pro Volumenelement bedeutet). Dies Integral haben wir graphisch berechnet und die gemessenen Energien der Ramanlinien durch die erhaltenen Werte dividiert.

Von den auf solche Weise korrigierten Energien wird nun für jede anregende Linie das Verhältnis von gestreuter und einfallender Energie berechnet, wodurch sämtliche Ramanlinien auf gleiche einfallende Energie bezogen sind. Die Werte für dies Verhältnis $V = \frac{E_R}{E_{Hg}}$ sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Anregende Linie	2537 Å	2652 Å	2894 Å	2967 Å	3022 Å	3126 Å
V	17,0	10,0	3,4	2,6	2,4	2,0

Wenn wir diese Ergebnisse graphisch auftragen, indem wir als Abszisse $\log \nu_R$ und als Ordinate $\log V$ wählen (s. Fig. 2), so ist ersichtlich, daß bei den Wellenlängen 3126 und 3022 Å die Neigung der Kurve auf eine

* L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **65**, 719, 1930.

ν_R^4-Abhängigkeit hinweist. Wir möchten hieraus die Folgerung ziehen, daß, exakt gesprochen, die Energie in Gebiete weit entfernt von Absorptionsfrequenzen, mit der vierten Potenz der Frequenz der gestreuten Ramanlinie, geht. Eine Entscheidung für dieses Gesetz konnte bei den früheren Resultaten* nicht getroffen werden, da der Unterschied zwischen ν_{Hg}^4 und ν_R^4 innerhalb der Meßfehler lag. Hier aber, wo die Ramanlinie eine beträchtliche Verschiebung gegenüber der anregenden Linie hat, ist das Gesetz einwandfrei festzustellen. Weiter erhellt, daß mit zunehmender Frequenz das Verhältnis sehr viel stärker ansteigt als mit ν_R^4.

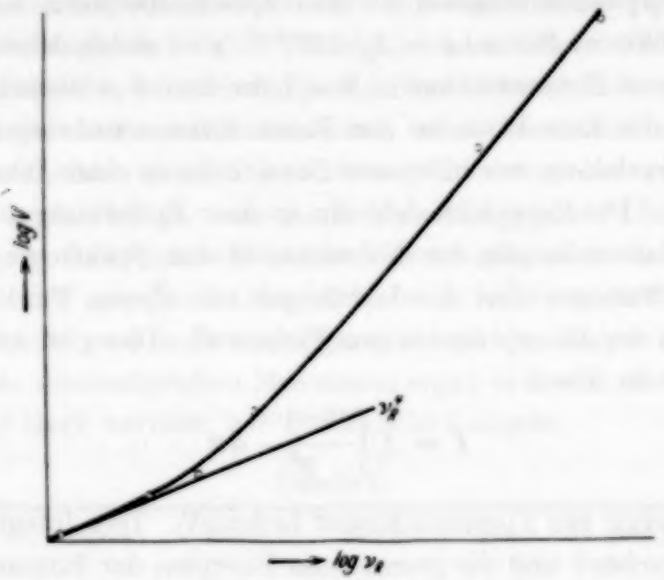


Fig. 2.

Wir setzten nun voraus, daß die allgemeine Formel, welche Placzek mitgeteilt hat, sich in der Nähe einer Absorptionsstelle zu einem Ausdruck proportional mit

$$(\nu + \nu_{mn})^4 \frac{C}{\nu_a^2 - \nu^2}$$

vereinfacht, wo C eine Konstante ist. Es ist dies eine Annahme, welche bedeutet, daß nur eine Absorptionsfrequenz vorhanden ist, was um so mehr gestattet ist, je näher man der Absorptionsstelle kommt. Man kann nun einen annähernden Wert für ν_a bekommen, wenn man den Quotient zweier Verhältnisse V bildet. Wir haben dies für V_{2537} und V_{2652} ausgeführt. Es ergibt sich dann

$$\frac{V_{2537}}{V_{2652}} = 1{,}7 = \left(\frac{\nu_{2537} + \nu_{mn}}{\nu_{2652} + \nu_{mn}}\right)^4 \frac{\nu_a^2 - \nu_{2652}^2}{\nu_a^2 - \nu_{2537}^2}$$

* Vgl. Anm. * S. 547.

und $\nu_a = 43900\,\mathrm{cm}^{-1}$ oder $\lambda_a = 2280\,\text{Å}$. Dies steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem von Henri angegebenem Werte von 2200 Å. Diese Absorptionsstelle hat Henri der C—H-Bindung zugeschrieben und das wird durch unsere Messungen weiter begründet, weil die gemessene Ramanlinie auch mit derselben Bande korrespondiert.

Hiermit ist sehr deutlich der Einfluß von Absorptionsstellen auf die sekundäre Streuung hervorgehoben. Wie aus unseren Messungen erhellt und auch theoretisch begründet ist, findet dies Ansteigen der Energie bei derjenigen Linie statt, welche zur selben Bindung gehört wie die Absorption. Für die Zuordnung von Linien zu bestimmten Bindungen kann unsere Methode ausschlaggebend sein, wenn das Absorptionsspektrum der Substanz bekannt ist und die Frequenzen bestimmten Bindungen zugewiesen sind.

Ich möchte zum Schluß Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein für sein reges und förderndes Interesse bei dieser Arbeit herzlichst danken, ferner Herrn phil. cand. Koopmans für seine Hilfe bei einigen Messungen.

Weitere Untersuchungen über die Resonanzstrahlung des Mangandampfes.

Von **J. Fridrichson** in Riga, zurzeit in Warschau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Februar 1931.)

Es werden, in einer früheren Arbeit gefundene, zwei Resonanztripletts des Mangandampfes in Komponenten aufgelöst. Außerdem wird die Resonanz des Mangandampfes durch andere Lichtquellen (Cu- und Ag-Funken, weißes Licht) angeregt, wobei nur das langwelligere Triplett $1S-2P'$ erscheint. Die Erregung mit anderen Funken kann vielleicht auf Grund quantenmechanischer Resonanz oder auch durch den kontinuierlichen Untergrund des Funkens erklärt werden.

In einer früheren Arbeit* wurde in erhitztem (700 bis 900°), gesättigtem Mangandampf, bei Erregung mit Manganfunken, Fluoreszenz beobachtet, die aus zwei Linien bei $\lambda = 4032$ und $\lambda = 2798$ Å bestand. Diese Linien entsprechen den Tripletten $1S-2\,^3P_{1,2,3}$ und $1S-2\,^3P'_{1,2,3}$, deren Komponenten bei der verwendeten Dispersion nicht getrennt werden konnten.

Da die Fluoreszenz relativ intensiv ist, konnte gewagt werden, größere Dispersion anzuwenden.

Bei Verwendung der schon beschriebenen Anordnung gelang es tatsächlich, die erwähnten Tripletts aufzulösen.

Zur Untersuchung des Tripletts $1S-2P$ wurde ein Quarzspektrograph, mit Dispersion etwa 8 Å/mm in der betreffenden Gegend, verwendet.

Da bei höheren Temperaturen, bei denen die totale Intensität der Fluoreszenz größer ist, das Triplett $1S-2P$ schwächer auftritt als $1S-2P'$, ist es ziemlich schwer, es aufzulösen, und selbst bei zehnstündigen Expositionen sind die Aufnahmen zu schwach für das Photometrieren. Jedoch kann man deutlich sehen, daß die beiden äußersten Komponenten stärker sind als die innere.

Die Auflösung des Tripletts $1S-2P'$ gelingt dagegen viel leichter, und man bekommt bei Verwendung eines Glasspektrographen mit ungefähr 10 Å/mm Dispersion schon nach ungefähr 6 Stunden Exposition gut durchexponierte Aufnahmen.

In Fig. 1 ist die Mikrophotometerkurve einer solchen Aufnahme reproduziert. Es zeigt sich, daß die Intensitäten der Komponenten nicht

* J. Fridrichson, ZS. f. Phys. **64**, 43, 1930.

gleich sind, wie es ungefähr aus dem totalen Emissionsspektrum zu erwarten wäre, sondern daß die Intensität von der langwelligeren Komponente an anwächst.

Es wurde weiter durch Einsetzen von Filtern in den erregenden Strahlengang gefunden, daß die Tripletts sich unabhängig voneinander erregen lassen.

Erregung mit anderen Lichtquellen. Die Fluoreszenz läßt sich auch mit weißem Licht erregen. Dazu wurde eine kleine Autolampe ($^1/_2$-Watt-Typus, 8 Volt, 100 Kerzen) verwendet. Es wird natürlich nur das langwelligere Triplett erregt, dies aber sehr intensiv, nicht viel schwächer als mit Manganfunken.

Schließlich wurde versucht, die Fluoreszenz auch mit anderen Funken zu erregen.

Es zeigte sich tatsächlich, daß mit Cu- und Ag-Funken (schwächer mit Co-, Cr- und Zn-Funken) das Triplett $1\,S - 2\,P'$ erregt werden kann.

Die durch Cu-Funken erregte Fluoreszenz wurde auch mit größerer Dispersion untersucht, wobei in dem Triplett alle drei Komponenten, mit ungefähr gleichen Intensitäten, gefunden wurden.

Fig. 1.

Da die nächsten Kupferlinien (4043,47 und 4022,70 Å) ungefähr 8 Å von den äußersten Komponenten des Tripletts entfernt sind, kann von einer Erregung durch sie keine Rede sein. Es ist möglich, daß für die Erregung die Luftlinie 4035 Å (von N herrührend), welche fast bei allen Funken stärker oder schwächer vorhanden ist, verantwortlich gemacht werden kann. Daraus würde auch verständlich, daß verschiedene Funken dasselbe Triplett erregen.

Nimmt man diese Möglichkeit an, so müßten die Atome nach den Niveaus P_2 und P_3 durch Zusammenstöße der schon nach P_1 erregten Atome mit anderen erregt werden. Die kinetische Translationsenergie ist wohl mehr als ausreichend, um den Energieunterschied zwischen den Niveaus P_1 und P_3 auszugleichen (die Energiedifferenz zwischen den erwähnten Niveaus ist etwa $6 \cdot 10^{-15}$ erg, während die mittlere kinetische Energie bei diesen Temperaturen etwa $2 \cdot 10^{-13}$ erg beträgt), doch müßte, um eine merkliche Ausbeute der nach höheren Niveaus erregten Atome zu erklären, die Zeitdauer zwischen zwei Zusammenstößen kürzer sein, als die natürliche Zeitdauer der Fluoreszenz, deren Größenordnung man zu 10^{-7} bis 10^{-8} sec annehmen kann. Berechnet man jedoch gaskinetisch diese mittlere Zeitdauer zwischen zwei Zusammenstößen unter der Annahme

gewöhnlicher Atomradien, so bekommt man bei den vorhandenen Dampfspannungen (die Dampfspannung wurde aus der empirischen Formel $\log_{10} p = -13945{,}4/T + 9{,}30$, extrapoliert, welche in den Grenzen von $T = 1500$ bis 1900^0 experimentell bestätigt ist*) einen viel zu großen Wert (10^{-4} bis 10^{-5} sec).

Um eine Energieübertragung dennoch zu verstehen, müßte man einen Kopplungseffekt im Sinne der quantenmechanischen Resonanz annehmen, der den Energieaustausch auch in größeren Entfernungen zuließe**. Um

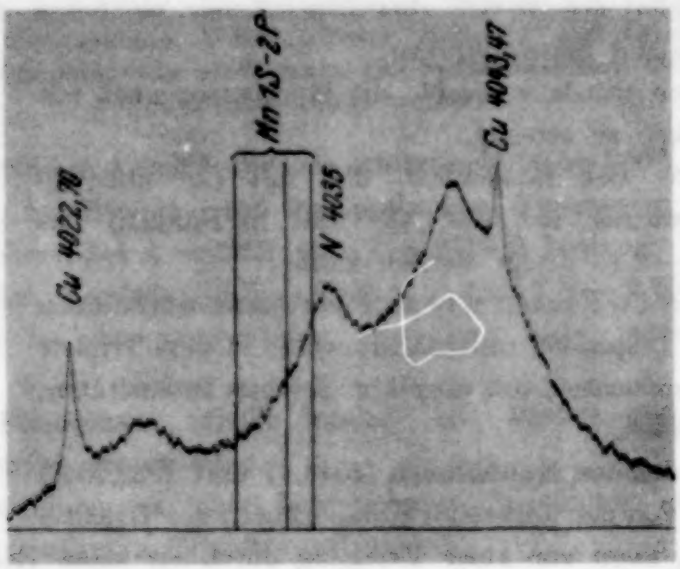


Fig. 2.

die mittlere Zeitdauer zwischen gaskinetischen Zusammenstößen in der Größenordnung der Leuchtdauer zu bekommen, müßte der Wirkungsradius etwa 30- bis 100mal größer sein als der normale.

Die maximale Resonanzunschärfe (Abstand zwischen 4035 und 4030,76 Å) beträgt etwa 4 Millivolt, jedoch ist die Luftlinie sehr breit und verwaschen, so daß sie einen größeren Bereich überdeckt und die Resonanzunschärfe kleiner wird. In Fig. 2 ist die Mikrophotometerkurve des betreffenden Gebietes des Cu-Funkens dargestellt. Das Spektrum hierzu wurde mit Spektrographen von großer Dispersion (3 Å/mm) aufgenommen. Wie man aus den eingezeichneten Lagen der Komponenten des Resonanz-

* H. C. Greenwood, Proc. Roy. Soc. **82**, 396, 1909; O. Ruff u. W. Bormann, ZS. f. anorg. Chem. **88**, 365, 1914.

** H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chem. **2**, 207, 1929.

tripletts ersieht, bedeckt die verwaschene Luftlinie die langwelligere Komponente vollständig, die mittlere teilweise und die kurzwelligere gar nicht.

Erregung durch Kopplungseffekt käme also nur für die letzte Komponente in Frage, und die Resonanzunschärfe wäre in diesem Falle nur etwa 2 Millivolt.

Es kann aber sehr wohl möglich sein, daß alle drei Komponenten durch den kontinuierlichen Untergrund des Funkens erregt werden, der an dieser Stelle merklich zu sehen ist.

Schließlich können auch beide Effekte kombinieren, wodurch die Intensitätsverhältnisse einigermaßen verständlich wären, denn bei reiner quantenmechanischer Resonanz würde das kurzwelligere Triplett merklich schwächer erscheinen.

Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski möchte ich an dieser Stelle für die Aufnahme in sein Institut und für die fortwährende freundliche Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

Auch der Wissenschaftlichen Abteilung des polnischen Unterrichtsministeriums bin ich für das gewährte Stipendium sehr verbunden.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität, Jan. 1931.

Über den Einfluß der Temperatur auf das Ramanspektrum des Quarzes.

Von **Marja Janina Ney** in Warschau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Februar 1931.)

Es wurde das Spektrum des in einem Quarzkristall bei 18 und 500° C zerstreuten Lichtes untersucht und dabei festgestellt: 1. daß die Ramanlinien bei 500° C verwaschen sind, 2. daß mit dem Anwachsen der Temperatur die Ramanlinien von kleineren $\Delta\nu$-Werten zu den ursprünglichen Linien hin verschoben werden, 3. daß das Erwärmen des Kristalls das gegenseitige Intensitätsverhältnis der Ramanlinien zugunsten der Linien von kleineren $\Delta\nu$ verändert.

Landsberg und Mandelstam* haben bei der Untersuchung des Spektrums des in Kalkspat und Quarz bei den Temperaturen von 20 und 220° C zerstreuten Lichtes gefunden, daß die Intensität der nach kürzeren Wellen verschobenen Linien bei Temperaturerhöhung rasch zunimmt.

Von der Annahme ausgehend, daß die Änderung der Temperatur einen Einfluß auf die Eigenschwingung der Moleküle und, was damit zusammenhängt, auch auf den Ramaneffekt haben muß, wurde in der vorliegenden Arbeit das Spektrum des in Quarz bei den Temperaturen von 18 und 500° C zerstreuten Lichtes untersucht.

Ein Quarzkristall (von der Größe $20\times20\times20$ mm³), der sich in einem elektrischen Ofen befand, wurde mit durch ein entsprechendes Linsensystem konzentriertem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt. Das zerstreute Licht wurde senkrecht zu der Richtung des einfallenden Strahles beobachtet**.

Ein Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Spektren ergab, daß die Erwärmung des Kristalls einen Einfluß hat auf:

1. die Schärfe der Ramanlinien;
2. ihre Lage zu den erregenden Linien;
3. auf die Intensität der Linien.

1. Bei höheren Temperaturen sind die Ramanlinien verwaschen, während die Quecksilberlinien keine merkliche Veränderung ihrer Schärfe zeigen. Das Unscharfwerden der Ramanlinien kann also nicht dem Einfluß der Temperatur auf den Spektrographen oder die photographische Platte selbst zugeschrieben werden. Die Verwaschenheit der Linien scheint vielmehr davon zu stammen, daß die Oszillationsquantenniveaus durch die

* Gr. Landsberg u. L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 776, 1928.

** Die ausführliche Beschreibung der Apparatur siehe Bull. Acad. Pol. Krakau (im Erscheinen).

verstärkte thermische Molekularbewegung bei erhöhter Temperatur verwischt werden.

Tabelle 1. Stokessche Linien.

λ_{Hg}	Temperatur 18° C			Temperatur 500° C		
	λ_{Ra}	J	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	J	$\Delta\nu$
4047	4068	4	127	4063	8	97
	4090	2	259			
	4123	20	455	4122	15	449
	4261	0	1240			
4078	4098	4	120	4094	8	96
	4111	2	197			
	4156	15	460	4156	10	460
4358	4382	8	126	4378	15	105
	4398	8	209			
	4408	2	260			
	4428	2	363			
	4436	4	403			
	4448	30	464	4447	25	459
	4608	0	1244			
4916	5028	1				
5461	5605	4				

Tabelle 2. Anti-Stokessche Linien.

λ_{Hg}	Temperatur 18° C			Temperatur 500° C		
	λ_{Ra}	J	$\Delta\nu$	λ_{Ra}	J	$\Delta\nu$
4047	4026	2	129	4030	4	105
	4014	2	204			
	3972	1	467	3974	2	454
4078	4058	2	121	4063	8	90
	4002	1	465	4003	2	459
4358	4320	4	202	4325	4	175
	4271	2	467	4273	6	456

2. Aus den beigefügten Tabellen 1 und 2, in denen die Resultate der Ausmessung der erhaltenen Spektren zusammengestellt sind (die Wellenlängen sind für Luft angegeben, die Frequenzen auf Vakuum umgerechnet, die Intensitätsangaben sind rohe Schätzungswerte), ist ersichtlich, daß bei wachsender Temperatur sowohl die Stokesschen (Tabelle 1), wie auch die Anti-Stokesschen (Tabelle 2) Ramanlinien sich nach den ihnen entsprechenden Quecksilberlinien hin verschieben. Am deutlichsten kommt der Effekt auf dem Abschnitte der Mikrophotometerkurve (Fig. 1a und 1b) zwischen den Quecksilberlinien 4047 und 4078 Å zum Vorschein. Bei der Temperatur von 18° C (Fig. 1a) treten hier zwei Ramanlinien auf:

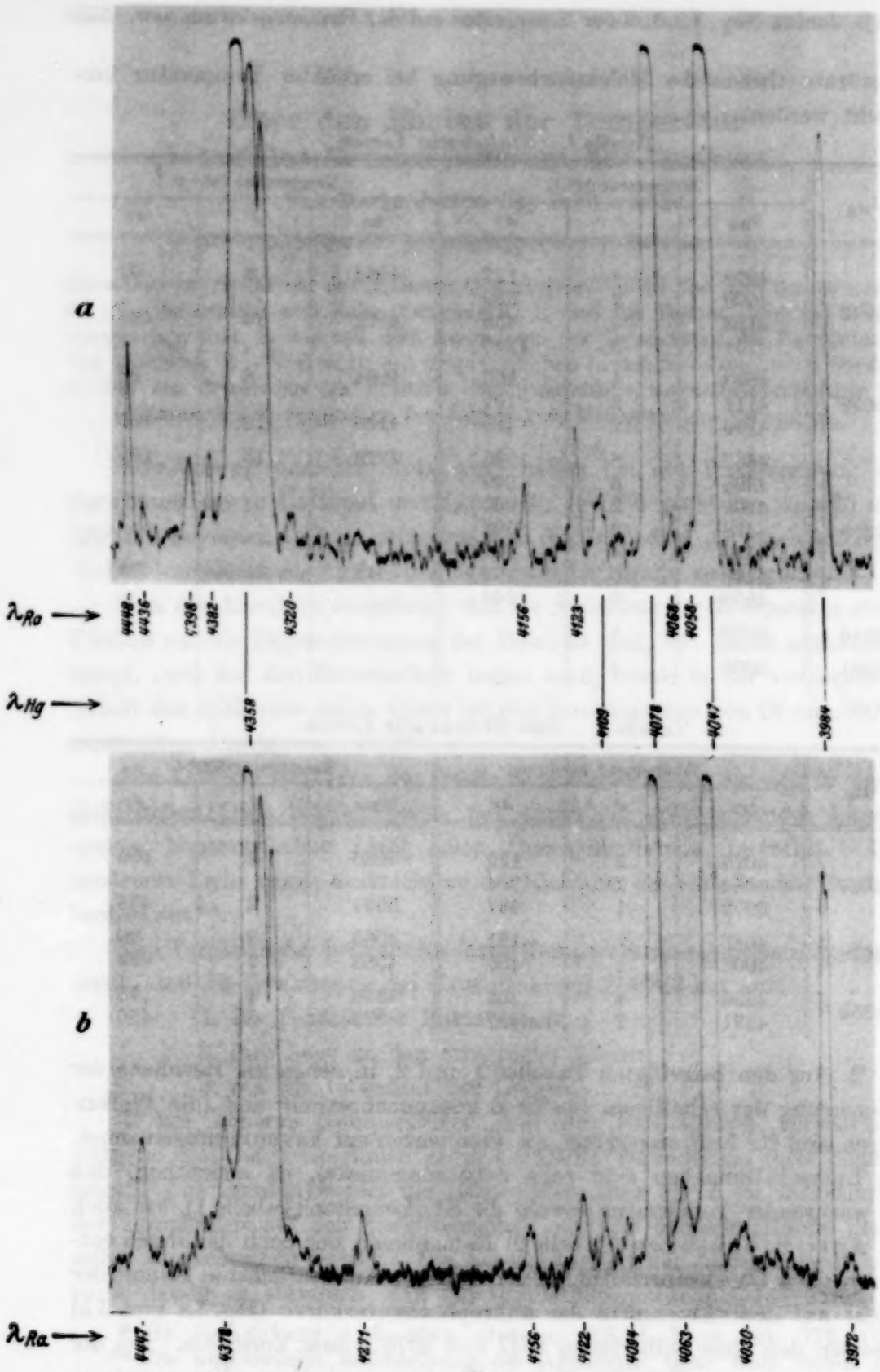


Fig. 1.
a) Mikrophotometerkurve des Ramanspektrums für Quarz bei 18° C.
b) Mikrophotometerkurve des Ramanspektrums für Quarz bei 500° C.

$\lambda = 4068$ Å ($\Delta\nu = 125\,\mathrm{cm}^{-1}$), angeregt von der Quecksilberlinie $\lambda = 4047$ und $\lambda = 4058$ Å ($\Delta\nu = -125\,\mathrm{cm}^{-1}$) von der Quecksilberlinie 4078 Å. Bei höheren Temperaturen werden diese Linien verwaschen und verschieben sich nach den ihnen entsprechenden Quecksilberlinien; in dem angeführten Falle nähern sie sich also einander und ergeben bei 500° C eine Bande, deren Intensitätsmaximum bei $\lambda = 4063$ Å liegt.

Tabelle 3.

Temperatur 18° C	$\Delta\nu$ cm^{-1}	125	203	260	363	403	463	1242
	λ_μ	80	49,3	38,5	27,5	24,8	21,6	8
Temperatur 500° C	$\Delta\nu$ cm^{-1}	99	175				457	
	λ_μ	101	57,1				21,9	

In Tabelle 3 sind die aus Tabelle 1 und 2 gemittelten $\Delta\nu$-Werte für 18 und 500° C und die diesen Frequenzen entsprechenden Wellenlängen angegeben.

Die Verschiebung der Linien für die $\Delta\nu$-Werte = 125 und 203 cm^{-1} beträgt ungefähr 27 cm^{-1} (Tabelle 3). Für die Linien von der Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 463\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist die Verschiebung von der Größenordnung 6 cm^{-1}. Dieser Wert liegt innerhalb der Fehlergrenzen; da jedoch die Verschiebung stets in demselben Sinne erfolgt, erscheint die Annahme berechtigt, daß auch diese Linien eine kleine Verschiebung nach den Quecksilberlinien hin erfahren haben. Die noch größeren $\Delta\nu$-Werten entsprechenden Linien sind so schwach, daß die genaue Feststellung ihrer Lage bei erhöhter Temperatur sehr erschwert ist. Die oben beschriebene Erscheinung der Verschiebung der Ramanlinien ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei erhöhter Temperatur eine Lockerung der interatomaren Bindung im Molekül stattfindet.

3. Durch die Erwärmung des Kristalls wird die Intensität der Ramanlinien ungleichmäßig beeinflußt. In erster Linie werden die Anti-Stokesschen Glieder bedeutend intensiver (z. B. bei 500° C die Linien 3974, 4030, 4273 Å, Fig. 1a und 1b); bei den gewöhnlichen Linien verschiebt sich das Intensitätsverhältnis zugunsten der Linien mit kleineren $\Delta\nu$-Werten (z. B. 4098, im Vergleich mit 4156 Å). Jedoch sowohl bei der Temperatur von 18 wie auch bei 500° C weist von den von einer Quecksilberlinie angeregten Ramanlinien immer diejenige die größte Intensität auf, welcher die Wellenzahlverschiebung $\Delta\nu = 463\,\mathrm{cm}^{-1}$ entspricht. Auf den Auf-

nahmen ist sogar* eine dieser Linien sichtbar, die von der Quecksilberlinie 5461 Å angeregt wird.

Der Einfluß der Temperatur auf das Ramanspektrum des Quarzes weist eine gewisse Analogie zu dem Einfluß der Temperatur auf die selektive Absorption fester Körper im Infrarot auf.

Es ist nämlich beobachtet worden, daß bei erhöhter Temperatur die langwelligen Absorptionsbanden ebenfalls verwaschen** und die Absorptionsmaxima nach langen Wellen hin verschoben werden, wobei die Intensität der Banden von kleiner Frequenz zunimmt.

Dabei muß jedoch bemerkt werden, daß die relative Intensitätsverteilung der Ramanlinien und der ihnen entsprechenden Banden im Ultrarot nicht übereinstimmt, was schon öfters hervorgehoben worden ist***.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. S. Pieńkowski für seine wertvollen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

---

* Nach Ornstein u. Rekveld ist die Intensität der Ramanlinien proportional zu λ^{-4} des anregenden Lichtes.

** H. Rubens u. G. Hertz, Berl. Ber. 1912, S. 256.

*** Diese Frage behandelt ausführlich M. Czerny, ZS. f. Phys. **53**, 317, 1929.

Über einen neuen Vakuum-Doppelmonochromator für das Gebiet von ungefähr 0,160 bzw. 0,130 μ bis ins Ultrarot.

Von **Carl Leiss** in Berlin-Steglitz.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. Februar 1931.)

Diese Mitteilung behandelt einen evakuierbaren Doppel-Monochromator, der für Quarz- und Flußspatoptik eingerichtet werden kann und mit Hilfe dessen es möglich ist, Arbeiten bis ins Schumanngebiet auszudehnen.

Mit nicht evakuierbaren Monochromatoren, die mit Quarzoptik ausgerüstet sind, kommt man im allgemeinen nicht merklich unter 0,210 μ herunter. Auch der Ersatz des Quarzes durch den durchlässigeren Flußspat würde eine nennenswerte Erweiterung nicht bringen. Schumann hat bekanntlich zuerst gefunden*, daß die Strahlen der kürzeren Wellen in der Luft stark absorbiert werden. Deshalb kommt man nur nach völliger Beseitigung der Luft innerhalb des Strahlenweges weiter. Die Absorptionsuntersuchungen von Handke** haben ergeben, daß Quarz im evakuierten Apparat bis 0,160 μ noch durchlässig ist. Bei Anwendung evakuierbarer Apparate kann man also auch selbst mit Quarz merklich weiter kommen wie mit Apparaten, bei denen die Strahlen die Luft passieren.

Mit Flußspatoptik gelang es Schumann und später auch Handke, im evakuierbaren Spektrographen mit Funken- und Wasserstoffspektren noch Linien von kleinerer Wellenlänge wie 0,185 μ (Al-Linie Nr. 32) nachzuweisen. Lyman*** hat dann seine mit Hilfe eines Konkavgitters aufgenommenen normalen Spektren mit den prismatischen von Schumann verglichen und festgestellt, daß die kürzeste von Schumann photographierte Wellenlänge bei 0,127 μ liegt. Und das dürfte auch die äußerste Grenze bei Anwendung von Flußspat sein.

Apparatur. Sollen Monochromatoren — und besonders solche für das kurzwellige Gebiet — zu exakten Untersuchungen, bei denen z. B. als „Empfänger" lichtelektrische Zellen Verwendung finden, gebraucht werden, dann ist eine *doppelte spektrale Zerlegung unbedingt erforderlich*, denn bei Arbeiten mit Photozellen außerhalb ihres spektralen Empfindlichkeitsmaximums muß sehr sorgfältig jedes störende Licht — wie es bei Einzel-

* V. Schumann, Wien. Ber. **102** [2a], 415—475, 1893.
** Fritz Handke, Diss. Berlin, Universität, 1909.
*** Th. Lyman, Phys. Rev. **16**, 257, 1903; Astrophys. Journ. **19**, 263—267, 1904; **23**, 181—210, 1906.

monochromatoren unvermeidlich ist — ausgeschaltet werden, das stärker als das zu messende auf die Zellen einwirkt. Das sicherste und einzige Mittel dazu ist die Anwendung eines Doppelmonochromators.

Beschreibung. Wie bei einem von C. P. van Cittert* für das sichtbare Gebiet vorgeschlagenen Doppelmonochromator kommt auch hier ein senkrecht zur Strahlenrichtung verschiebbarer Mittelspalt, auf dem sich das aus dem Vorzerleger austretende Licht abbildet, zur Anwendung. Aber hier, wo es sich um die Anwendung von Quarz- oder Fluoritoptik handelt, ist der konstruktive Aufbau nicht so einfach wie bei einem Apparat mit Glasoptik für das sichtbare Gebiet — wie bei dem ursprünglichen van Cittertschen —, weil achromatische Linsen ja bei diesen Apparaten

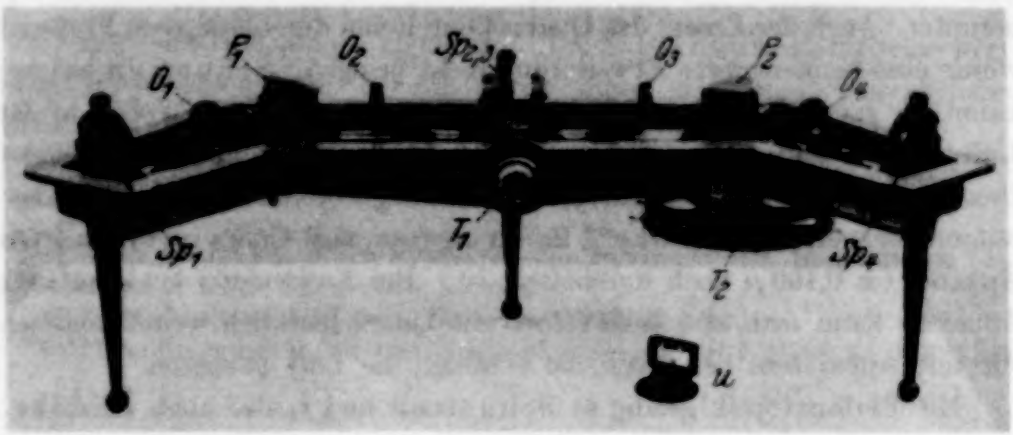


Fig. 1.
Vakuum-Doppelmonochromator für das Gebiet von ungefähr 0,160 bzw. 0,130 bis ins Ultrarot.

für das kurzwellige Gebiet wegen der hohen Kosten und der vielen schädlichen Reflexe an den vielen Linsenflächen nicht in Frage kommen können, sondern nur gewöhnliche Quarz- oder Fluoritlinsen — also Chromate. Für jedes Wellenlängengebiet, in dem gearbeitet werden soll, müssen deshalb auch alle vier Objektive fokussiert werden. Diese Fokussierung erfolgt derart, daß alle vier Objektive sich gleichzeitig für die betreffende Wellenlänge einstellen, wenn man den speichenartigen Kreis T_2 mit Wellenlängenteilung dreht.

P_1 und P_2 sind die Prismen aus Quarz (mit optischem Kontakt zusammengefügt) oder aus Flußspat des Vorzerlegers I und des genau gleichartigen Hauptzerlegers II. Sp_1 ist der Eintrittsspalt, $Sp_{2/3}$ der durch einen Schraubschlitten mit der Teiltrommel T_1 verstellbare Mittelspalt, der gleichzeitig als Austrittsspalt des Vorzerlegers und als Eintrittsspalt des Hauptzerlegers wirkt. Sp_4 ist der eigentliche Austrittsspalt. Die Schraube

* C. P. van Cittert, Rev. d'Opt. **2**, 57, 1923.

der Trommel T_1 hat eine Steigung von 1 mm, die Trommel T_1 ist in 100 Teile geteilt, so daß Verschiebungen des Spaltschlittens auf 0,01 mm gemessen werden können; die vollen Schraubenumdrehungen werden an einem Zahnrad, in welches die Meßschraube der Teiltrommel T_1 eingreift, abgelesen. O_1 bis O_4 sind die auf Schlitten verschiebbaren Objektive aus Quarz oder Flußspat. Jeder der Objektivschlitten steht mit einer Zahnstange in Verbindung; ein auf der Achse des Kreises T_2 sitzendes Triebrad vermittelt in Gemeinschaft mit einem gleichartigen Triebrad, welches unter dem Tisch des Prismas P_1 angebracht ist, die Übertragung auf die Zahnstangen. In diesem neuartigen Triebwerk ist der sogenannte *„tote Gang" vollkommen beseitigt.*

Die *Fokussierung der Objektive* geschieht gleichzeitig und gewissermaßen automatisch innerhalb des ganzen Gebietes, für welches der Apparat bestimmt ist:

a) Bei Quarzoptik ist vorgesehen das Gebiet von 0,160 bis 1 μ; es kann aber im Bedarfsfall der Apparat so eingerichtet werden, daß man bis an die Grenze der Quarzabsorption (etwa 4 μ) kommen kann.

b) Bei Flußspatoptik von 0,130 bis maximal 4 μ.

Entsprechend diesen Gebieten erfolgt auch an der Trommel T_1 die Verschiebung des Mittelspaltes $Sp_{2/3}$. Bei Quarzoptik beträgt die Länge des Spektrums in der Ebene des Mittelspaltes $Sp_{2/3}$ zwischen 0,160 und 1,0 μ = etwa 40 mm, und von 1,0 bis 4,0 μ beträgt sie etwa 14 mm. Um diese Beträge ist also jeweilig der Mittelspalt $Sp_{2/3}$ zu verschieben. Bei Fluoritoptik würde die Gesamtverschiebung von 0.130 bis 4,0 μ etwa die gleiche wie zuvor bei Quarz sein, wenn die Prismen einen brechenden Winkel von 60° haben.

Über die Längen der Spektren in den verschiedenen Gebieten gibt folgende kleine Zahlentafel Aufschluß:

Tabelle 1.

λ in μ	Ungefähre Länge des Spektrums in der Ebene des Mittelspaltes bei	
	Quarz	Flußspat
0,130 bis 0,160	17	15,3
0,160 „ 0,200	17	9,35
0,200 „ 0,500	19,5	10,0
0,500 „ 1,0	2,2	6,25
1,0 „ 4,0	14,0	3,75

Damit der Apparat ohne irgendwelche Umgestaltungen sowohl mit Quarz wie auch mit Flußspatoptik benutzt werden kann, haben beide Prismen einen der mittleren Ablenkung entsprechenden Winkel, wobei der Winkel des Flußspatprismas größer als der des Quarzprismas ist. Die Anwendung des einen oder anderen Prismenmaterials bedingt nur eine andere Fokussierungsteilung auf dem Teilkreis T_2. Oder man trägt auf T_2 eine gleichmäßige Teilung auf und macht sich dazu eine Einstelltabelle.

Die Objektive haben eine Brennweite von 125 mm bei einem Durchmesser von 25 mm (1 : 5). Von einer längeren Brennweite wurde einerseits mit Rücksicht auf die große Dispersion im Ultraviolettgebiet und andererseits wegen der sonst unnötig großen Abmessungen des Apparates abgesehen. Wenn aber der Monochromator auch bei möglichst großer Dispersion im ultraroten Gebiet gebraucht werden soll, dann läßt er sich unschwer auch mit Objektiven von längerer Brennweite ausführen.

Die *Spalte* Sp_1 bis Sp_4 sind symmetrisch mit Trommel zur Messung der Spaltweite und der Spalt Sp_4 kann außerdem mit einer Vorrichtung zur symmetrischen Begrenzung des Spaltes in der Höhenrichtung versehen werden.

Der Anschluß für die Luftpumpe ist in der Figur nicht sichtbar.

Über den ganzen Apparat läßt sich luftdicht eine Metallkappe von der Form der Grundplatte des Apparats setzen. Im Deckel dieser Kappe sitzt ein schräges Rohr mit einer Lupe zur Betrachtung der fluoreszierenden Linien, die auf einem in den Mittelspalt $Sp_{2/3}$ bei der Berichtigung oder Nachprüfung einzuklemmenden Urangläschen aufgefangen werden. Neben diesem Urangläschen ist zur ersten allgemeinen Orientierung über das ganze fluoreszierende Spektrum noch ein größeres Uranglas in Fassung beigegeben, welches gegen den Mittelspalt $Sp_{2/3}$ ausgewechselt werden kann. Spalt und Uranglas setzen sich mit einer Art Bajonettverschluß auf ihre Unterlage (den Schraubschlitten) auf. Beim Abnehmen und Aufsetzen erfolgt eine kleine Drehung — entsprechend den zwei Schlitzen in der Grundplatte —, wobei man den Spalt oder das Uranglas ein wenig anhebt, worauf dann der betreffende Teil federnd und sicher in seine eigentliche Stellung einschnappt.

An der Metallkappe befinden sich noch:

1. Zwei luftdicht eingesetzte Quarz- oder Fluoritplatten vor und hinter den Spalten Sp_1 und Sp_4.

2. Eine Schraube zum Abheben der nach dem Evakuieren festgesaugten Metallkappe.

3. Zwei große Handgriffe, die mit vier Auflagepunkten versehen sind. Diese Handgriffe dienen zweierlei Zwecken:

a) Zum bequemen Abheben der Kappe.

b) Zum Auflegen der Kappe auf den Tisch, damit man nicht genötigt ist, die Kappe mit dem gefetteten Rand aufzulegen.

Die zwei Quarzfenster vor und hinter den Spalten Sp_1 und Sp_4 gestatten den Eintritt und Austritt der Strahlen, wenn der Apparat evakuiert ist. Wird mit nicht evakuiertem Apparat im Gebiet der weniger brechbaren Strahlen gearbeitet, dann ist das Aufsetzen der Metallkappe nicht erforderlich.

Berichtigung des Monochromators. Die Prismen P_1 und P_2 müssen für eine bestimmte Linie genau im Minimum der Ablenkung stehen. Die Nachprüfung und Berichtigung kann am einfachsten mit Na-Licht geschehen. Oder man benutzt irgendeine Linie aus dem kurzwelligen Gebiet und klemmt — um die Fluoreszenz dieser Linie zu sehen — in den Mittelspalt ein beigegebenes Urangläschen, welches durch die Lupe im Deckel des Gehäuses schräg von oben beobachtet wird. Man löst nun die zwei Klemmschrauben am Prismatisch von P_1, stellt die betreffende Linie unter Verschieben des Spaltes $Sp_{2/3}$ und unter Vor- und Rückwärtsdrehen des Prismas P_1 auf die Spaltmitte ein, daß die Linie im Minimum der Ablenkung bleibt. Der Prismatisch von P_1 wird nun wieder fixiert und $Sp_{2/3}$ muß unbedingt an seinem Ort verbleiben (nicht mehr an T_1 drehen). Sodann wird das Urangläschen aus $Sp_{2/3}$ herausgenommen und in Sp_4 eingeklemmt (falls nicht die Na-Linie benutzt wird) und nun der mit derselben Linie beleuchtete Spalt $Sp_{2/3}$ als Lichtquelle benutzt. Die Prüfung oder Berichtigung des Hauptzerlegers erfolgt genau wie zuvor beim Vorzerleger. Zeigt sich die Linie beim Drehen des Prismas P_2 nicht genau im Spalt Sp_4, dann muß entweder der Spalt Sp_4 nach Lösen seiner Befestigungsschraube oder eines der Objektive O_3, O_4 ein wenig seitwärts verschoben werden.

Jedes durch den meßbar verschiebbaren Spalt Sp_4 austretende Licht wird bei richtiger Justierung des Apparates immer die gleiche Richtung haben.

Eichung des Monochromators. Diese geschieht in dem Gebiet zwischen 0,1725 und etwa 0,770 μ mit Hilfe von Linien mit bekannter Wellenlänge von Funkenspektren (z. B. Cd und Al), der Hg-Lampe oder der Heliumröhre usw. Im Schumanngebiet benutzt man das Wasserstoffspektrum, dessen Linien von etwa 0,130 bis 0,1674 μ von Lyman bestimmt wurden (auf Wunsch stelle ich diese Tabelle zur Verfügung). Im ultraroten Teil muß die Eichung mittels Thermosäule geschehen.

Dispersion:

1. *Quarz*:	a)	von	0,160	bis	0,500 μ	= etwa	20^0
	b)	„	0,500	„	4,0 μ	= „	7^0
2. *Flußspat*:	a)	„	0,130	„	0,500 μ	= „	25^0
	b)	„	0,500	„	4,0 μ	= „	$2^1/_4{}^0$

Glasprismen. Ohne irgendwelche Umstände kann der Monochromator auch — falls er einmal *im sichtbaren Gebiet mit größerer Dispersion* benutzt werden soll — mit zwei Flintprismen ausgerüstet werden, die man gegen die Quarz- oder Fluoritprismen auswechseln kann. Die Dispersion zwischen *C* und *F* beträgt dann bei den gegen die Quarzprismen ausgewechselten Flintprismen $1^0\,56'$ und die Länge des Spektrums zwischen diesen Linien gleich etwa $6\frac{1}{2}$ mm.

Lichtquellen. Für das Arbeiten im kontinuierlichen Spektrum kommt für das gesamte ultraviolette Gebiet von 0,160 μ aufwärts die neue lichtstarke *Entladungsröhre nach E. Lau** mit Wasserstoffüllung und Quarz- bzw. Flußspatfenster in Frage. Unterhalb 0,160 μ wird man sich unter Verwendung der gleichen Röhre des diskontinuierlichen sehr linienreichen Wasserstoffspektrums bedienen müssen. Für den ultraroten Teil käme der Nernstbrenner und die Quarzglas-Quecksilberlampe in Betracht.

Empfänger. Als solche finden „lichtelektrische Zellen" aus Quarzglas oder solche mit Fluoritfenster Verwendung.

Im evakuierten Monochromator mit *Quarzoptik* war mit Hilfe von gelatinefreien Schumannplatten noch die Al-Linie 0,1743 μ bei einer Belichtung von 2 bis 3 Minuten zu erhalten, während im ebenfalls evakuierten Apparat 6 Minuten erforderlich waren, um die Al-Linie Nr. 32 = 0,1852 μ auf die gewöhnliche Gelatinehandelsplatte zu bekommen. Mit gewöhnlicher Gelatineplatte war unter 0,185 μ nicht zu kommen.

Nachtrag. Eine etwas *größere — nicht evakuierbare — Ausführungsform* des *vorgeschriebenen Doppelmonochromators* nimmt auf die Verwendung von *Quarz- und Glasoptik* Rücksicht, denn bei Anwendung größerer Prismen kann als Prismenmaterial *Flußspat* nicht mehr in Frage kommen.

Die Objektive haben für Na-Licht eine Brennweite von 160 mm, bei einer freien Öffnung von 30 mm.

Im nicht evakuierten Zustand gestattet dieser Apparat Untersuchungen im Gebiet von 0,2 bis 4,0 μ.

Die zwei *Quarzprismen* können leicht und schnell gegen *Flintglasprismen*, deren Dispersion zwischen *C* und *F* = $1^0\,56'$ beträgt, so aus-

* Ernst Lau, ZS. f. Instrkde. **50**, 581, 1930.

gewechselt werden, daß sie nach dem Auswechseln immer genau wieder ihre ursprüngliche Stellung einnehmen.

Die Quarzprismen haben die gleiche Dispersion wie bei dem vorbeschriebenen Monochromator, nur das *Spektrum* ist entsprechend der Brennweite der Objektive bei diesem Apparat länger. Die Gesamtverschiebung des Mittelspaltes $Sp_{2/3}$ (oder die Länge des Spektrums) ergibt sich aus der folgenden kleinen Zahlentafel.

Tabelle 2.

Spektralgebiet in μ	Ungefähre Länge des Spektrums in mm bei Quarz
0,160 bis 0,200	21,5
0,200 „ 0,500	25,0
0,500 „ 1,0	3,2
1,0 „ 4,0	18,25

Für das *Flintglasprisma* beträgt die Länge des Spektrums zwischen C und F = ungefähr 9 mm.

Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit.

Von **Krishnapada Ghosh** in Calcutta (Indien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1930.)

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß künstlich hergestellter Magnetit (Fe_3O_4) unter passenden Bedingungen in eine ferromagnetische Modifikation des Hämatits (Fe_2O_3) umgewandelt werden kann, die sich ihrerseits wieder in die gewöhnliche paramagnetische Form überführen läßt. Eine Untersuchung der Beziehung zwischen magnetischem Zustand und elektrischer Leitfähigkeit bei den verschiedenen Umwandlungen des Fe_3O_4 führt zu dem Schluß, daß in diesem ferromagnetischen Körper die Leitungselektronen in zwei Klassen geteilt werden können, von denen die zur ersten Klasse gehörenden ausschließlich Elektrizitätsleiter sind, während die anderen gleichzeitig als Träger des ferromagnetischen Effektes dienen.

Die Vermutungen über die Natur des Weissschen Molekularfeldes beim Ferromagnetismus und auch über den Träger des ferromagnetischen Effektes sind durch die Heisenbergsche* Theorie des Ferromagnetismus zu neuem Leben erwacht. Heisenberg ist auf den Gedanken einer Austauschwechselwirkung, die er zuerst erfolgreich zur Erklärung des Auftretens von Singulett- und Triplettermen im Helium benutzte und die dann später Heitler und London** für die Bildung eines Wasserstoffmoleküls aus zwei Wasserstoffatomen heranzogen, auch bei der Erklärung des Ursprungs des Ferromagnetismus zurückgekommen. Hierbei hat er die von Heitler und London entwickelte Methode zur Berechnung des Wechselwirkungsintegrals auf das folgende einfache Modell eines ferromagnetischen Kristalls angewendet. Die in einem einfachen Raumgitter angeordneten Atome bestehen jedes aus einem Atomrumpf und einem Elektron. Dem Rumpf wird sphärische Symmetrie zugeschrieben, er hat also kein magnetisches Moment, wogegen das Elektron Träger des Ferromagnetismus ist. Die Atome liegen so weit voneinander entfernt, daß jedes Elektron sich nur unter dem Einfluß seines eigenen Atoms befindet, und alle Elektronen haben gleiche Energie. Als eine erste Näherung berücksichtigen wir die Störung infolge der elektrostatischen Wechselwirkung benachbarter Elektronen. Zustände, in denen mehr Elektronen mit einem Atom verbunden sind, als im ungestörten Zustand, werden nicht in Betracht gezogen. Ferner kompensieren sich die Bahnimpulse der Elektronen gegenseitig, so daß sich die Elektronen entweder parallel oder antiparallel zu-

* W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928.
** F. London u. W. Heitler, ebenda **44**, 455, 1927.

einander einstellen können. Das Wechselwirkungsintegral besteht aus zwei Gliedern J_E und J_0, von denen das letztere dem Weissschen Molekularfeld entspricht.

Wenn auch Heisenberg es nicht ausdrücklich sagt, so wirken diese Wechselwirkungselektronen, auf denen der Ferromagnetismus des Kristalls beruht, auch als Leitungselektronen. Diese Annahme wurde von Bloch* einer Kritik unterzogen, der ein anderes Modell zur Erklärung der elektrischen Leitfähigkeit und auch des Ferromagnetismus benutzte.

Die Frage, ob die Leitungselektronen auch Träger des Ferromagnetismus sind, hat den Gegenstand einer Experimentaluntersuchung von Dorfmann und Jaanus** gebildet. Sie gingen von der Annahme aus, daß die magnetomechanischen Erscheinungen einen Hinweis dafür bilden, daß der Spin und nicht der Bahnimpuls des Elektrons Ursache des Ferromagnetismus ist. Hiernach wäre die Annahme plausibel, daß es die Leitungselektronen, die sich nicht in geschlossenen Bahnen bewegen, sind, auf denen dieser Effekt beruht. Zur Entscheidung dieser Frage gingen sie folgendermaßen vor: Nach der zitierten Ansicht hängt der Ferromagnetismus von der Kopplung einer großen Zahl von Elementarmagneten ab, die gemeinsam ein Weisssches Molekularfeld bilden. Beim Durchgang durch den Curiepunkt des Ferromagnetikums wird diese Kopplung der Elementarmagnete zerstört, wobei eine gewisse Wärmemenge absorbiert wird. Diese plötzliche Änderung der Atomwärme infolge des Verschwindens des Ferromagnetismus, die mit $\Delta_\theta C_m$ bezeichnet wird, ist vor kurzem von Weiss und Forrer und auch von Lapp mit großer Genauigkeit am Nickel gemessen worden. Aus dieser Änderung der Atomwärme des Nickels läßt sich $\Delta_\theta C_{a\,\mathrm{Ni}}$ berechnen. Besteht jedes Atom aus einem Ion und n Elektronen, so ist

$$C_a = C_i + nC_e,$$

wo C_i = spezifische Wärme des Ions, C_e = spezifische Wärme eines Elektrons ist.

Dorfmann und Jaanus maßen die Differenz der spezifischen Wärmen der Elektronen in Nickel und Platin, $C_{e\,\mathrm{Ni}} - C_{e\,\mathrm{Pt}}$ bei verschiedenen mittleren Temperaturen unterhalb und oberhalb des Curiepunktes von Nickel. Daraus leiteten sie die plötzliche Änderung der spezifischen Wärme der Leitungselektronen im Nickel $\Delta_\theta C_{e\,\mathrm{Ni}}$ am Curiepunkt ab und fanden, daß sie zwischen 4,7 und $4{,}8 \cdot 10^{-24}$ cal/grad lag. Die von Weiss und Forrer und von Lapp gemessenen Werte für $\Delta_\theta C_a$ liegen zwischen 3,65

* F. Bloch, ZS. f. Phys. **53**, 216, 1929.
** J. Dorfmann u. R. Jaanus, ebenda **54**, 277, 1929.

und $3{,}87 \cdot 10^{-24}$ cal/grad. Hieraus wird der Schluß gezogen, daß pro Nickelatom ungefähr ein Leitungselektron vorhanden ist, und daß diese Leitungselektronen auch für den Ferromagnetismus verantwortlich sind.

Mir scheint, daß man diesem Ergebnis auch noch eine andere Deutung geben kann, nämlich, daß zwar die für den Ferromagnetismus verantwortlichen Elektronen in einem Metall auch leiten; die Umkehrung aber, daß alle Leitungselektronen in einem solchen Metall auch Träger des Ferromagnetismus sein müssen, ist nicht notwendig richtig.

In der vorliegenden Arbeit wird über einen Versuch berichtet, der zur Klärung der Frage unternommen wurde, ob in einem Ferromagnetikum alle Leitungselektronen Träger des Ferromagnetismus sind. Dieser Versuch beruht auf Beobachtungen von Welo* über die allmähliche Überführung von künstlichem Magnetit (Fe_3O_4) in paramagnetischen Hämatit (Fe_2O_3). Er bemerkte, daß bei der Erhitzung seines Fe_3O_4 auf eine Temperatur von 200° C im Sauerstoffstrom eine ferromagnetische Modifikation von Fe_2O_3 entsteht. Röntgenographische Untersuchungen ergaben, daß Fe_3O_4 und das ferromagnetische Fe_2O_3 dieselbe Kristallstruktur hatten. Ferner fand sich, daß bei der weiteren Erhitzung dieses Fe_2O_3 auf 660° C über mehrere Stunden seine chemische Zusammensetzung unverändert blieb, daß es aber paramagnetisch wurde mit einer anderen Farbe und einer anderen Kristallstruktur, die wahrscheinlich die des Hämatits ist. Uns schien die Untersuchung lohnend, ob bei den aufeinanderfolgenden Veränderungen des künstlichen Fe_3O_4 irgendeine Beziehung zwischen Magnetisierung und Leitfähigkeit besteht.

Herstellung.

1. Es wurde die Welosche Methode zur Herstellung des Fe_3O_4 benutzt. Zu einer Lösung von $FeSO_4, 7\,H_2O$ wurde eine Lösung von $NaOH$ und KNO_3 gegebener Konzentration gefügt. Der grüne Niederschlag wurde 24 Stunden stehen gelassen, nach welcher Zeit er schwarz geworden war. Er wurde dann sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und in einem Mörser gepulvert. Die Analyse ergab 98,5% reines Fe_3O_4.

2. Ferromagnetisches Fe_2O_3 wurde durch etwa zwölfstündiges Erhitzen von Fe_3O_4 im Sauerstoffstrom auf eine Temperatur von 220° C hergestellt. Die Analyse ergab für das Produkt 99,3% reines Fe_2O_3.

3. Paramagnetisches Fe_2O_3 wurde durch etwa vierstündiges Erhitzen der unter 2 erhaltenen ferromagnetischen Modifikation auf eine Temperatur zwischen 660 und 700° C hergestellt.

---

* L. A. Welo u. O. Baudisch, Phil. Mag. **50**, 399, 1925.

An allen diesen Produkten wurde die magnetische Permeabilität und die elektrische Leitfähigkeit untersucht.

Für die magnetischen Messungen wurde eine Anordnung ähnlich der von Welo angegebenen benutzt. Ein langes gerades, auf ein Messingrohr gewundenes Solenoid wurde als Magnetisierungsspule benutzt und in sie wurde das Glasrohr mit der Substanz gebracht. Die Induktionsspule, die aus feinem, seidebesponnenen Draht bestand, befand sich in der magnetisierenden Spule und war von ihr durch eine Luftschicht isoliert.

Welo hat seine Messungsergebnisse der Permeabilitäten seiner gepulverten Substanzen für eine mittlere Packungsdichte von 1,32 g/cm³ aus-

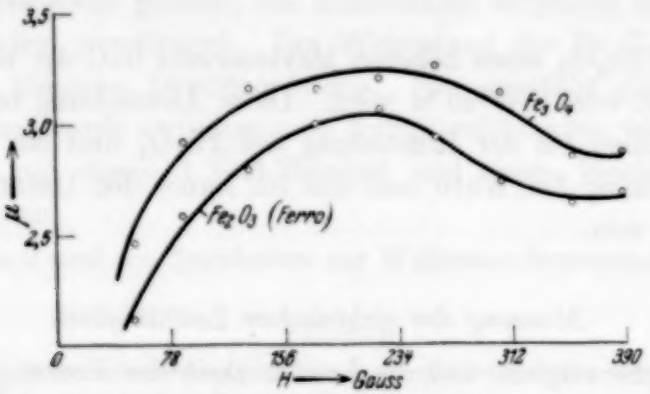


Fig. 1. Permeabilität von Fe_3O_4 und Fe_2O_3.

gedrückt und alle seine Messungen an Proben anderer Packungsdichten vermittelst der Formel

$$\mu_c = (\mu_0 - 1)\,\frac{1{,}32}{\delta_p} + 1$$

reduziert, wo δ_p die Packungsdichte der Probe, μ_0 ihre Permeabilität und μ_c der korrigierte Wert ihrer Permeabilität für eine Packungsdichte von 1,32 g/cm³ bedeuten.

Bei unseren Messungen war das Pulver in eine Glasröhre vom Querschnitt 0,078 cm² eingeschlossen und die Packungsdichte betrug 1,58 g/cm³, während sich das ferromagnetische Fe_2O_3 in einem Glasrohr vom Querschnitt 0,073 cm² befand und die Packungsdichte 1,56 g/cm³ hatte.

Die Messungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt und durch die Kurven in Fig. 1 wiedergegeben.

Man sieht, daß die beiden Permeabilitätskurven einander ähnlich sind; sie haben ihr Maximum bei fast demselben H-Wert, und die Permeabilität des ferromagnetischen Fe_2O_3 ist nur um einige Prozent kleiner als die des Fe_3O_4. Dagegen findet Welo, daß die Permeabilität des ferro-

Tabelle 1.

H in Gauß	$\mu_{Fe_2O_3}$ beob.	$\mu_{Fe_3O_4}$ beob.	$\mu_{Fe_2O_3}$ korr.	$\mu_{Fe_3O_4}$ korr.
46,24	2,117	2,465	1,952	2,225
74,57	2,585	2,924	2,350	2,608
112,96	2,793	3,161	2,528	2,807
154,97	2,995	3,152	2,699	2,799
191,74	3,055	3,203	2,751	2,842
225,83	2,947	3,262	2,659	2,891
265,29	2,738	3,166	2,482	2,810
307,31	2,646	2,847	2,402	2,544
338,82	2,684	2,864	2,435	2,558

magnetischen Fe_2O_3 einen höheren Maximalwert hat, der bei einem etwas kleineren Wert von H erreicht wird. Diese Abweichung mag auf irgendeinen Unterschied bei der Herstellung des Fe_3O_4 und der nachfolgenden Wärmebehandlung bei Welo und uns im Laufe der Untersuchungen zurückzuführen sein.

Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Vorversuche zeigten, daß die Leitfähigkeit der Proben, besonders des paramagnetischen und ferromagnetischen Fe_2O_3 von Tag zu Tag unregelmäßig variierte, wenn die Proben der Luft ausgesetzt waren. Es fand sich, daß Feuchtigkeit die Leitfähigkeit stark beeinflußte. Nach einer Reihe von Versuchen wurde die folgende Anordnung, die die Leitfähigkeitsmessungen der beiden Modifikationen des Fe_2O_3 unter gleichen Bedingungen gestattete, als befriedigend erkannt.

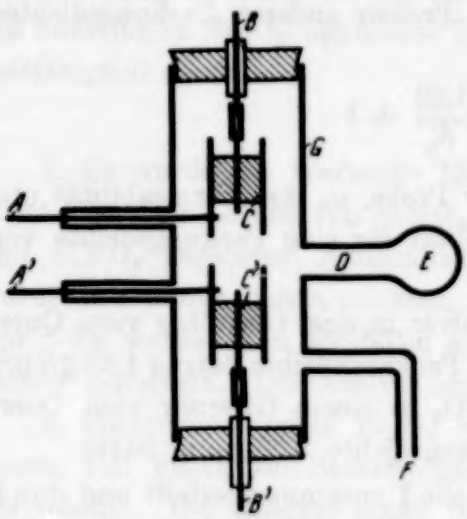


Fig. 2. Apparat zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Annähernd gleiche Volumina von Fe_2O_3 (ferro) und Fe_2O_3 (para) wurden in Form hart gepreßten Pulvers zwischen zwei Paare koaxialer Zylinderelektroden aus Messing gebracht, deren äußerer bzw. innerer Durchmesser 1,27 und 0,32 cm betrug. Diese Elektroden befanden sich in einem Rohre aus Pyrexglas, dessen beide Enden durch paraffingetränkte Holzstopfen verschlossen

waren. Diese bildeten einerseits die Isolierung der Elektroden B und B' und schlossen andererseits das Glasrohr G luftdicht ab.

Ein Seitenansatz E mit P_2O_5 war an G angeschmolzen; um eine Verunreinigung dieses Hauptrohres zu vermeiden, war die Mündung von E leicht mit Glaswolle verstopft. Das Rohr G wurde durch den Ansatz F evakuiert, der dann abgeschmolzen wurde. Die eingeschmolzenen Elektroden A, B und A', B' verbanden die Proben C und C' mit dem äußeren Meßkreis, der aus einer Akkumulatorenbatterie von 144 Volt und einem dahinter geschalteten Galvanometer mit der Empfindlichkeit $2{,}9 \cdot 10^{-9}$ Amp. bestand. Damit kein Stromverlust das Galvanometer beeinflußte, wurde es auf Schwefelblöcke gesetzt, die Zuleitungen sorgfältig isoliert und das Glasrohr G außen paraffiniert. Der Widerstand des Fe_3O_4-Pulvers ergab sich von viel kleinerer Größenordnung. Ein ungefähr gleiches Volumen dieser Substanz wurde zwischen zwei Zylinderelektroden wie bei C und C' gebracht und mit einem 2 Volt-Element und einem Weston-Milliamperemeter verbunden.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Widerstandsmessungen zusammengestellt.

Tabelle 2.

Datum der Messung	Substanz	Angelegte Spannung Volt	Ablenkung mm	Widerstand Ohm
28. 5. 30	Fe_3O_4 (ferro)	2	—	$4{,}6 \cdot 10^3$
28. 3. 30	Fe_2O_3 (ferro)	144	83	$5{,}9 \cdot 10^8$
28. 5. 30	gleiche Probe	144	62	$8 \cdot 10^8$
28. 3. 30	Fe_2O_3 (para)	144	wird nachweisbar	$> 10^{13}$
28. 5. 30	gleiche Probe	144	5,7	$8{,}7 \cdot 10^9$

Die Widerstände der Proben von Fe_2O_3 (para) und Fe_2O_3 (ferro), die in dem evakuierten und abgeschmolzenen Glasrohr G aufgehoben wurden, wurden im Abstand von 2 Monaten gemessen.

Man sieht, daß der Widerstand der paramagnetischen Modifikation sich in dieser Zeit um einen gewissen Betrag verringert hat; ob das nun am Zutritt von Luft oder Feuchtigkeit liegt, ist schwer zu entscheiden.

In Tabelle 3 fassen wir den Zusammenhang zwischen den Permeabilitäten der drei Proben und ihren Widerständen zusammen.

Mit dem Übergang I → II ist eine beträchtliche Verminderung der Leitfähigkeit verbunden bei gleichbleibender Kristallform aber kleiner Permeabilitätsänderung. Beim Übergang II → III findet sich eine Leit-

fähigkeitsänderung, die von einer Änderung der Kristallform und des magnetischen Zustandes vom ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand begleitet ist.

Tabelle 3.

	Substanz	Maximale Permeabilität	Widerstand Ohm	Kristallform
I.	Fe_3O_4	3,26	$4{,}6 \cdot 10^3$	Magnetit
II.	Fe_2O_3 (ferro)	2,75	$5{,}9 \cdot 10^8$ bis $8 \cdot 10^8$	„
III.	Fe_2O_3 (para)	~ 1	$8{,}7 \cdot 10^9$ bis $> 10^{12}$	Hämatit

Während des ersten Übergangs wird durch die Anlagerung von einem Sauerstoffatom an zwei Moleküle Fe_3O_4 ein großer Bruchteil der Leitungselektronen gebunden, ohne daß eine Änderung der Kristallform oder des magnetischen Zustandes einträte. Das deutet darauf hin, daß die hierbei gebundenen Elektronen nicht Träger des ferromagnetischen Effektes sind. Beim zweiten Übergang ist eine Änderung der Leitfähigkeit mit einer Änderung der Kristallform und des magnetischen Zustandes verbunden. Dies deutet darauf hin, daß die Elektronen, die infolge der Kristallstrukturänderung nun nicht mehr leiten, Träger des Ferromagnetismus waren.

Somit haben wir für eine ferromagnetische Substanz gezeigt, daß, wenn auch der Ferromagnetismus an das Vorhandensein von Leitungselektronen gebunden ist, sich diese letzteren doch in zwei Gruppen teilen lassen, von denen die einen nur Elektrizitätsleiter, die anderen darüber hinaus aber auch Träger des ferromagnetischen Effektes sind. Wir sind zurzeit mit der Suche nach anderen ferromagnetischen Körpern beschäftigt, in denen sich diese Trennung experimentell aufweisen läßt.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Vorschlag von Herrn Professor D. M. Bose in seinem Laboratorium im University College of Science unternommen. Ich möchte ihm für das Entgegenkommen danken, das ich bei der Ausführung dieser Untersuchungen bei ihm gefunden habe.

Calcutta, 12. Oktober 1930.

Momenten- und Virialgleichung in der Diracschen Wellenmechanik.

Von **Sisirendu Gupta** in Calcutta.

(Eingegangen am 8. Januar 1931.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit hat N. R. Sen* die relativistischen Impuls-Energie-Gleichungen für die Bewegung eines Elektrons dadurch erhalten, daß er über die ψ-Funktionen mittelte, die in dem Vier-Gleichungen-System von Dirac auftreten. Er konnte auch den üblichen Ausdruck für die Lorentzkraft ableiten, und seine Ergebnisse sind unabhängig von der speziellen Form der Diracschen Matrizen** α_1, α_2, α_3 und α_4, die nur hermitisch sein müssen. In der vorliegenden Arbeit sollen die Gleichungen für Impulsmoment und Virial auf dieselbe Weise abgeleitet werden. Es zeigt sich, daß der klassische Ausdruck für das Impulsmoment durch ein Glied ergänzt werden muß, das dem Elektronenspin entspricht.

Die Diracsche Wellengleichung wollen wir folgendermaßen schreiben:

$$(P_0 + \alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \alpha_4 m_0 c)\,\psi = 0 \qquad (1)$$

oder

$$(P_0 \tilde{\psi} + P_1 \tilde{\psi}\tilde{\alpha}_1 + P_2 \tilde{\psi}\tilde{\alpha}_2 + P_3 \tilde{\psi}\tilde{\alpha}_3 + m_0 c\,\tilde{\psi}\tilde{\alpha}_4) = 0 \qquad (2)$$

mit

$$P_k = p_k + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_k = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_k} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}_k \cdots (k = 1, 2, 3),$$

$$P_0 = p_0 - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_0 = \frac{h}{2\pi i c}\frac{\partial}{\partial t} - \frac{e}{c}\mathfrak{A}_0,$$

und wo $-e$ die Ladung des Elektrons ist. In (2) bedeuten $\tilde{\psi}$ und $\tilde{\alpha}$ die Matrizen, die man durch Vertauschen der Reihen und Spalten aus ψ bzw. α erhält.

Bekanntlich läßt sich die Koordinatengeschwindigkeit $\dot{x}$ durch die α folgendermaßen ausdrücken***:

$$\dot{x}_1 = c\alpha_1, \quad \dot{x}_2 = c\alpha_2, \quad \dot{x}_3 = c\alpha_3.$$

---

* N. R. Sen, ZS. f. Phys. **66**, 123, 1930.

** Mit Diracschen Matrizen sind die vierdimensionalen Lösungen der Diracschen Gleichungen:

$$a_r^2 = 1, \quad a_r a_s + a_s a_r = 0 \quad (s \neq r)$$

gemeint.

*** V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

Die klassische Gleichung für das Impulsmoment lautet:

$$\frac{d}{dt}[r\,P]_k = [r\,F]_k \cdots (k = 1, 2, 3) \tag{3}$$

mit

$$F_k = -e\,\mathfrak{E}_k - \frac{e}{c}[v\,H]_k.$$

Die wellenmechanischen Mittelwerte von Impulsmoment und Kraftmoment auf der linken und rechten Seite dieser Gleichung sind

$$\overline{[r\,P]_k} = \int \bar{\psi}^*\,[r\,P]_k\,\psi\,dV \tag{4}$$

bzw.

$$\overline{[r\,F]_k} = \int \bar{\psi}^*\,[r\,F]_k\,\psi\,dV. \tag{5}$$

Weiter unten wird sich zeigen, daß das wellenmechanische Analogon des Momentensatzes von (3) etwas verschieden ist.

Durch Differenzieren von (4) haben wir, wenn wir $k = 1$ setzen,

$$\frac{d}{dt}\overline{[r\,P]_1} = \int (\dot{\bar{\psi}}^*\,[r\,P]_1\,\psi + \bar{\psi}^*\,[r\,P]_1\,\dot{\psi})\,dV + \int \bar{\psi}^*\,\frac{e}{c}\,[r\,\dot{\mathfrak{A}}]_1\,\psi\,dV, \tag{6}$$

wo x_k und p_k unter dem Integral zeitunabhängig sind. Nach Einsetzen der Werte für $\dot{\bar{\psi}}^*$ und $\dot{\psi}$ aus (2) und (1) lautet der Integrand des ersten Integrals:

$$\left.\begin{aligned}&\left\{-2\pi i\frac{e}{h}\,\mathfrak{A}_0\,\bar{\psi}^* + 2\pi i\frac{c}{h}\,(P_1^*\,\bar{\psi}^*\,\bar{\alpha}_1^* + P_2^*\,\bar{\psi}^*\,\bar{\alpha}_2^* + P_3^*\,\bar{\psi}^*\,\bar{\alpha}_3^* + m_0 c\,\bar{\psi}^*\,\bar{\alpha}_4^*)\right\}\Big| \\ &[r\,P]_1\,\psi + \bar{\psi}^*\,[r\,P]_1\left\{2\pi i\frac{e}{h}\,\mathfrak{A}_0\,\psi - 2\pi i\frac{c}{h}\,(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + m_0 c\alpha_4)\,\psi\right\}\Big|\end{aligned}\right\}. \tag{7}$$

Beim Auswerten des ersten Integrals in (6) verschwinden die Glieder mit α_4 und die Glieder mit $\mathfrak{A}_0$ liefern:

$$-2\pi i\frac{e}{h}\,(\mathfrak{A}_0\,\bar{\psi}^*\,[r\,P]_1\,\psi - \bar{\psi}^*\,[r\,P]_1\,\mathfrak{A}_0\,\psi) = e\,\bar{\psi}^*\,[r\,\mathrm{grad}\,\mathfrak{A}_0]_1\,\psi.$$

Es treten noch drei weitere Paare von Gliedern auf; die entsprechenden Integrale lauten:

$$I_j = \frac{2\pi i c}{h}\int \{P_j^*\,\bar{\psi}^*\,\bar{\alpha}_j^*\,[r\,P]_1\,\psi - \bar{\psi}^*\,[r\,P]_1\,\alpha_j\,P_j\,\psi\}\,dV, \quad (j = 1, 2, 3).$$

Da nun

$$P_k^* = -p_k + \frac{e}{c}\,\mathfrak{A}_k, \quad \bar{\alpha}_k^* = \alpha_k \cdots (k = 1, 2, 3, 4)$$

ist, haben wir

$$I_1 = \frac{2\pi i c}{h}\int \{P_1^*\,\bar{\psi}^*\,\alpha_1\,[r\,P]_1\,\psi - \bar{\psi}^*\,[r\,P]_1\,\alpha_1\,P_1\,\psi\}\,dV.$$

Transformieren wir das erste Glied in ein Oberflächen- und ein Volumintegral, so heißt das letztere:

$$\int \bar{\psi}^* P_1 \alpha_1 [r P]_1 \psi \, dV,$$

während das Oberflächenintegral verschwindet, wenn die begrenzende Oberfläche im Unendlichen liegt, wo alle ψ-Funktionen Null werden; da nun

$$P_1 [r P]_1 - [r P]_1 P_1 = - x_2 (P_3 P_1 - P_1 P_3) - x_3 (P_1 P_2 - P_2 P_1)$$
$$= - \frac{eh}{2\pi i c} (x_2 H_y + x_3 H_z),$$

wird unser Integral I_1 gleich

$$- \frac{e}{c} \int \bar{\psi}^* \dot{x}_1 (x_2 H_y + x_3 H_z) \psi \, dV.$$

Entsprechend gilt

$$I_2 = \frac{e}{c} \int \bar{\psi}^* \dot{x}_2 x_2 H_x \psi \, dV + c \int \bar{\psi}^* \alpha_2 P_3 \psi \, dV$$

und

$$I_3 = \frac{e}{c} \int \bar{\psi}^* \dot{x}_3 x_3 H_x \psi \, dV - c \int \bar{\psi}^* \alpha_3 P_2 \psi \, dV.$$

Gleichung (6) reduziert sich also auf

$$\frac{d}{dt} \overline{[r P]_1} = \int \bar{\psi}^* \left[r, - e \mathfrak{E} - \frac{e}{c} [\dot{x} H] \right]_1 \psi \, dV + c \int \bar{\psi}^* [\alpha P]_1 \psi \, dV \quad (6')$$

mit

$$\mathfrak{E} = - \operatorname{grad} \mathfrak{A}_0 - \frac{1}{c} \dot{\mathfrak{A}}.$$

Wir sehen also, daß das wellenmechanische Analogon des Momentensatzes nicht erfüllt ist, wenn wir auf der linken Seite von (6') das wellenmechanische Mittel von $[r P]_1$ nehmen.

Man kann aber zeigen, daß das Zusatzglied auf der rechten Seite von (6') dem Elektronenspin entspricht. Es läßt sich aus dem Spin folgendermaßen ableiten: Wir nehmen an, das Elektron habe einen Spin vom Impulsmoment $h/4\pi$, dessen Achse mit der magnetischen Achse des Elektrons† zusammenfällt, die die Richtungskosinusse $- i \alpha_2 \alpha_3$, $- i \alpha_3 \alpha_1$ und $- i \alpha_1 \alpha_2$ hat. Das wellenmechanische Mittel der x_1-Komponente des Impulsmomentes für den Spin $- \frac{ih}{4\pi} \alpha_2 \alpha_3$ lautet

$$\overline{\left(- \frac{ih}{4\pi} \alpha_2 \alpha_3 \right)} = - \frac{ih}{4\pi} \int \bar{\psi}^* \alpha_2 \alpha_3 \psi \, dV.$$

† A. Sommerfeld, Wellenmechanik, Englische Ausgabe, S. 262, 265.

Differenzieren wir das nach der Zeit und substituieren $\dot{\bar{\psi}}^*$ und $\dot{\psi}$ aus (2) und (1), so sehen wir, daß im Integranden die Glieder mit $\mathfrak{A}_0$ und α_4 verschwinden und daß drei weitere Paare von Gliedern auftreten, von denen das erste verschwindet, während sich der Beitrag der beiden anderen nach kurzer Rechnung zu

$$-\frac{4\pi i c}{h}\bar{\psi}^*(\alpha_2 P_3 - \alpha_3 P_2)\psi$$

ergibt. Daher ist

$$\frac{d}{dt}\overline{\left(-\frac{ih}{4\pi}\alpha_2\alpha_3\right)} = -c\int \bar{\psi}^*[\alpha P]_1 \psi\, dV. \tag{8}$$

Durch Addition von (7) und (8) wird

$$\dot{\bar{Q}}_1 = \int \bar{\psi}^*\left[r, -e\mathfrak{E} - \frac{e}{c}[\dot{x}H]\right]_1 \psi\, dV, \tag{9}$$

wo

$$Q_1 = [rP]_1 - \frac{1}{2}\frac{ih}{2\pi}\alpha_2\alpha_3$$

ist. Das ist der Beweis für die obige Behauptung.

Bei fehlendem Magnetfelde ($\mathfrak{A}_1\mathfrak{A}_2\mathfrak{A}_3 = 0$) wird aus Gleichung (9)

$$\dot{\bar{Q}}_1 = \int \bar{\psi}^*[r, e\,\mathrm{grad}\,\mathfrak{A}_0]_1 \psi\, dV,$$

und wenn wir annehmen, daß $\mathfrak{A}_0$ eine Funktion von r allein ist, so gilt

$$[r\,\mathrm{grad}\,\mathfrak{A}_0] = 0$$

und infolgedessen

$$\dot{\bar{Q}}_1 = 0, \quad \bar{Q}_1 = \mathrm{const},$$

was mit der Diracschen Impulsmomentgleichung identisch ist.

Auf dieselbe Weise läßt sich mit einiger Rechnung zeigen, daß

$$\frac{d}{dt}(\overline{rP}) = \int \bar{\psi}^*\left(r_1 - e\mathfrak{E} - \frac{e}{c}[\dot{x}H]\right)\psi\, dV + c\int \bar{\psi}^*(\alpha P)\psi\, dV. \tag{10}$$

Nun ist $c(\alpha P) = (\dot{x}P)$ das wellenmechanische Analogon für das Doppelte der kinetischen Energie und ferner ist das erste Integral auf der rechten Seite von (10) das wellenmechanische Mittel des Virials der Kraft. Daher ist Gleichung (10) das wellenmechanische Analogon für den Virialsatz der Teilchenmechanik.

Der Verfasser dankt Herrn Professor R. N. Sen für seine fördernden Anregungen und freundliche Kritik.

Calcutta, Dept. of Applied Mathematics. University College of Science. 92, Upper Circular Road, 26. Dez. 1930.

(Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin und dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. Der Verlauf seiner Anregungsspannung und seine Deutung.

Von **W. Finkelnburg** in Berlin und **W. Weizel** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1931.)

Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum ist nach Winans und Stueckelberg als Übergang $1s\sigma\ 2s\sigma\ ^3\Sigma g \rightarrow 1s\sigma\ 2p\sigma\ ^3\Sigma u$ aufzufassen. Finkelnburg zeigte, daß mit dieser Annahme alle neuen experimentellen Ergebnisse übereinstimmen mit Ausnahme der Anregungsspannung, die er zu 12,6 Volt bestimmte, während die Größe des $2\ ^3\Sigma g$-Terms 11,84 Volt beträgt. Durch eine genaue Betrachtung der Potentialkurven wird nun gezeigt, daß für das sichtbare Spektralgebiet (4400 Å) die Anregungsspannung zu 12,6 Volt zu erwarten ist, daß dagegen, wenn die Theorie richtig ist, nach dem Ultraviolett zu ein Absinken der Anregungsspannung bis 11,84 Volt und späteres Wiederansteigen auftreten muß. Zur Prüfung dieser Vorhersage wird die Anregungsspannung des Kontinuums an zehn Punkten zwischen 4400 und 2500 Å nach der Lau-Reichenheimschen Methode mit einer Genauigkeit von 0,05 Volt gemessen. Das Ergebnis (Fig. 2) entspricht genau der Vorhersage, so daß die Frage des H_2-Kontinuums wohl als geklärt zu betrachten ist, zumal auch die langwellige Grenze aus dem Potentialkurvenverlauf erklärt werden kann.

Vor einiger Zeit hatte es den Anschein, als ob das Molekülspektrum des Wasserstoffs einschließlich des großen Wasserstoffkontinuums im großen und ganzen im Sinne der Hund-Mullikenschen Molekültheorie gedeutet wäre. So hatten Richardson und seine Mitarbeiter*, Finkelnburg und Mecke**, Weizel*** und Dieke**** einen großen Teil der intensiveren Banden des Viellinienspektrums entwirren und deuten können. Das Kontinuum wurde, nachdem eine große Zahl früherer Erklärungsversuche† gescheitert war, von Winans und Stueckelberg††

* O. W. Richardson und Mitarbeiter, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 688; **123**, 54, 1929.

** W. Finkelnburg u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **54**, 198 und 597, 1929.

*** W. Weizel, ebenda **56**, 727, 1929; **55**, 483, 1929.

**** G. H. Dieke, ebenda **55**, 447, 1929.

† Für die gesamte ältere Literatur siehe W. Finkelnburg, Kontinuierliche Gasspektren. Phys. ZS. **31**, 1, 1930.

†† I. G. Winans u. E. G. C. Stueckelberg, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 867, 1928.

ebenfalls als Übergang zwischen Termen des H_2-Moleküls — mit anschließender Dissoziation — gedeutet.

Spätere Untersuchungen brachten neben Bestätigungen der vorangegangenen Deutung auch einige Schwierigkeiten zutage, welche zeigten, daß die Untersuchung der Wasserstoffspektren noch nicht beendet ist. In dieser Arbeit wollen wir nur das Wasserstoffkontinuum behandeln und zeigen, daß ein dort auftretender scheinbarer Widerspruch mit der Theorie sich durch eine verfeinerte Anwendung der Deutung der H_2-Molekülterme aufklären läßt.

Schon in einer früheren Arbeit des einen von uns* wurde die Winans-Stueckelbergsche Theorie unter Berücksichtigung des inzwischen gewonnenen Materials über das H_2-Molekül diskutiert und die Anregungsspannung sowie die Anregungsfunktion nach der Methode von Lau und Reichenheim untersucht. Der Verlauf der Anregungsfunktion deutete auf das Vorliegen eines Triplettspektrums hin; in Übereinstimmung mit Winans und Stueckelberg wird das Kontinuum jetzt als der Übergang

$$1\,s\sigma\,2\,s\sigma\,{}^3\Sigma_g \longrightarrow 1\,s\sigma\,2\,p\sigma\,{}^3\Sigma_u$$

aufgefaßt. Der Endterm des Kontinuums ist der bekannte unstabile Triplettterm, der aus der Vereinigung zweier H-Atome im Grundzustand hervorgeht und daher zur Dissoziation führen muß. Die Schwierigkeit besteht nun in Folgendem: Experimentell wurde die minimale Anregungsspannung des Kontinuums zu 12,6 Volt bestimmt, während der tiefste Schwingungszustand ($v = 0$) des $1\,s\sigma\,2\,s\sigma\,{}^3\Sigma_g$-Terms (dies ist der untere Term der Fulcherbanden) nur 11,84 Volt über dem Grundterm des H_2-Moleküls liegt. Der Unterschied beider Werte ist *viel* größer als der mögliche Fehler der recht genauen experimentellen Bestimmung. Der eine von uns** hat daraus den Schluß gezogen, daß die Emission des Kontinuums (wenigstens desjenigen Teils, der untersucht wurde) erst einsetzt, wenn der dritte Schwingungszustand des oberen $1\,s\sigma\,2\,s\sigma\,{}^3\Sigma_g$-Terms angeregt ist. Für diese merkwürdige Tatsache *muß* eine Erklärung gefunden werden oder man muß die sonst so überzeugende Winans-Stueckelbergsche Deutung verlassen.

Daß eine solche Erklärung wirklich gefunden werden kann***, ja daß diese Erklärung sogar zu einer Voraussage führt, deren Richtigkeit wir

---

* W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **62**, 624, 1930.

** W. Finkelnburg, l. c.

*** Auf ähnliche Weise hat Kuhn (ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930) eine Erklärung für die diffusen Banden des $Tl\,J$ gefunden.

durch Versuche nachweisen konnten, fassen wir als einen Beweis dafür auf, daß die Hund-Mullikensche Systematik der Molekülspektren trotz gewisser Schwierigkeiten, die besonders im Falle des Wasserstoffs zutage traten, einen bedeutenden Wirklichkeitswert besitzt.

In Fig. 1 sind die Potentialkurven der beiden das Kontinuum verursachenden H_2-Terme dargestellt. Die punktierten senkrechten Linien

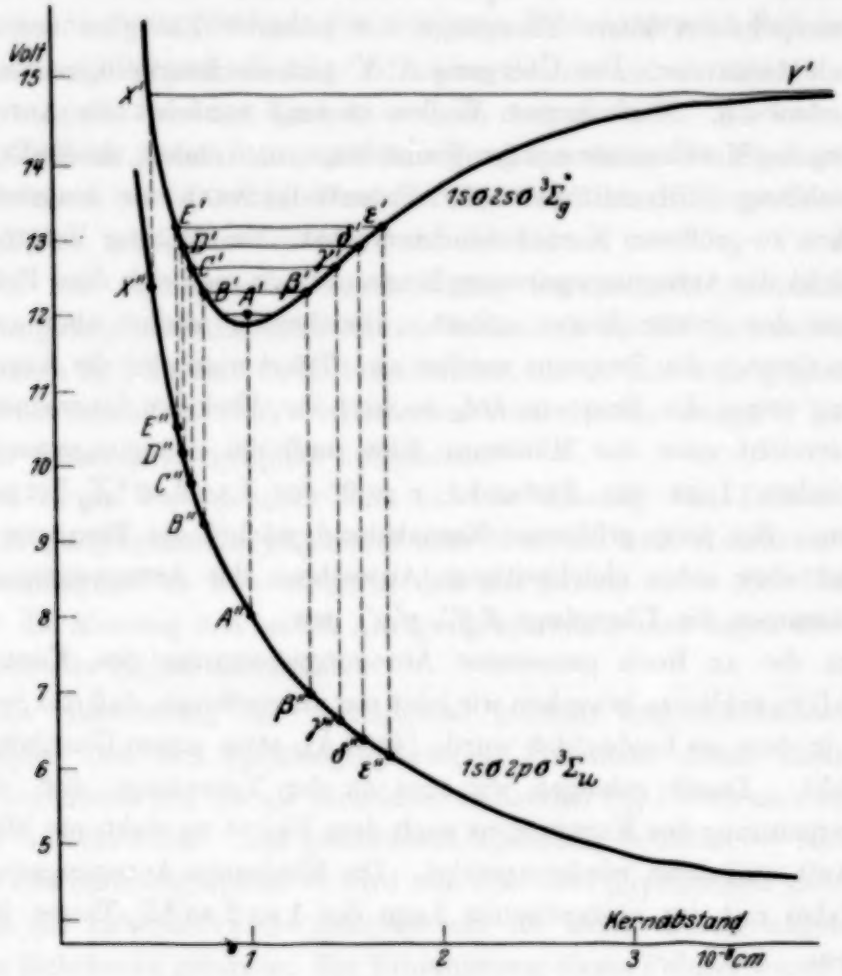


Fig. 1.

versinnbildlichen die wahrscheinlichsten Übergänge ($A'A''$, $B'B''$, $\cdots$, $\beta'\beta''$, $\gamma'\gamma''$). Die Länge der Strecken $A'A'' \cdots$ gibt die Frequenz der emittierten Strahlung an. Von langen nach kurzen Wellen zu erhält man nacheinander die Übergänge $E'E''$, $D'D''$, $C'C''$ mit — wie die Fig. 1 zeigt — dauernd abnehmender Anregungsspannung. Ist man zu $A'A''$ gelangt, so erreicht die Anregungsspannung ein Minimum, um im noch kurzwelligeren Gebiet bei $\beta'\beta''$, $\gamma'\gamma''$ wieder anzusteigen.

Die angedeutete Überlegung führt also zu folgenden Schlußfolgerungen: Die Anregungsspannung des H_2-Kontinuums muß von der Wellenlänge abhängen. Im langwelligsten Teil ist die Anregungsspannung am höchsten. Mit dieser Vorstellung wird jetzt auch die bekannte Tatsache, daß das H_2-Kontinuum eine langwellige Grenze besitzt, leicht verständlich. Oberhalb der durch die Linie $X'Y'$ angegebenen Energie gibt es keine stabilen Molekülterme des $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^3\Sigma_g$-Elektronenterms; deshalb kommen im Emissionsspektrum keine Übergänge mit höheren Energien des oberen Terms als dieser vor. Der Übergang $X'Y'$ gibt die langwellige Grenze des Kontinuums an. Nach kurzen Wellen zu muß zunächst die Anregungsspannung des Kontinuums mit der Wellenlänge *rasch* sinken, da die Frequenz der Strahlung (Höhendifferenz der Potentialkurven) nur *langsam* beim Vorrücken zu größeren Kernabständen wächst. Bei weiterer Vergrößerung von r sinkt die Anregungsspannung langsamer, da man sich dem Potentialminimum der oberen Kurve nähert. Gleichzeitig wächst aber aus dem gleichen Grunde die Frequenz rascher an. Trägt man also die Anregungsspannung gegen die Frequenz auf, so wird ihr Absinken langsamer. Bei $A'A''$ erreicht man das Minimum; hier muß die Anregungsenergie der energetischen Lage des Zustandes $v = 0$ des $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^3\Sigma_g$-Terms entsprechen. Bei noch größerem Kernabstand wächst die Frequenz weiter an, jetzt aber unter gleichzeitigem Anwachsen der Anregungsspannung; wir bekommen die Übergänge $\beta'\beta''$, $\gamma'\gamma''$ usw.

Um die zu hoch gemessene Anregungsspannung des Kontinuums (s. oben!) zu erklären, brauchen wir jetzt nur anzunehmen, daß das Spektralgebiet, in dem sie beobachtet wurde (4400 Å), etwa einem Übergang $C'C''$ entspricht. Damit gelangen wir aber zu der Voraussage, daß die Anregungsspannung des Kontinuums nach dem Violett zu sinkt, ein Minimum durchläuft und dann wieder ansteigt. Die Minimums-Anregungsspannung muß dabei mit der energetischen Lage des $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^3\Sigma_g$-Terms übereinstimmen.

Zur Prüfung dieser Vorhersage wurde die Anregungsspannung des Kontinuums in Abhängigkeit von der Wellenlänge nach der Anregungsdispersionsmethode von Lau und Reichenheim* untersucht. Bei den Spektralaufnahmen zur Bestimmung von Anregungsspannungen nach dieser Methode** wird die die Anregungsdispersion zeigende erste Schicht der positiven Säule einer Glimmentladung in der Weise auf dem Spektro-

* E. Lau u. O. Reichenheim, Naturwiss. **18**. 86, 1930.

** Einzelheiten siehe W. Finkelnburg, E. Lau u. O. Reichenheim, ZS. f. Phys. **61**, 782, 1930.

graphenspalt abgebildet, daß auf der Platte die Linien geringer Anregungsspannung länger erscheinen (weil sie schon in geringerer Entfernung von der Kathode erscheinen) als die hoher Anregungsspannung. Unter Verwendung von Eichlinien bekannter Anregungsspannung wird eine Eichkurve aufgestellt, aus der dann für jede gemessene Linienlänge die Anregungsspannung abgelesen werden kann. Am Molekülspektrum des Wasserstoffs konnten Finkelnburg, Lau und Reichenheim* zeigen, daß bei Messung mit dieser Methode die mittleren Fehler etwa 0,1 Volt betrugen.

Bei einem Kontinuum ist die obere Grenze auf der Platte nicht so scharf begrenzt wie bei Linien, weshalb bei der von Finkelnburg** durchgeführten Bestimmung der Anregungsspannung des H_2-Kontinuums im Sichtbaren bei 4400 Å der Wert von 12,6 Volt auch mit einer Unsicherheit von 0,2 Volt angegeben worden war.

Die zur vorliegenden Untersuchung notwendigen Aufnahmen der Anregungsdispersion des Kontinuums verdanken wir der Liebenswürdigkeit der Herren E. Lau und O. Reichenheim, die sie mit einer gegenüber der früher beschriebenen noch verbesserten Versuchsanordnung*** mit einem kleinen Quarzspektrographen aufnahmen.

Da es im vorliegenden Falle auf die Messung von Differenzwerten der Anregungsspannung gegenüber dem Wert bei 4400 Å ankam, ließ sich die Genauigkeit so weit steigern, daß die Fehler unter 0,05 Volt lagen, womit die Messung den besten Anregungsspannungsmessungen mit anderen Methoden in nichts nachsteht.

Die Auswertung der Aufnahmen geschah folgendermaßen: Durch zwei quer über den Spektrographenspalt gespannte dünne Haare waren das Kontinuum und die als Eichlinien dienenden Hg-Linien an zwei Stellen scharf unterbrochen. Aus geometrisch-optischen Gründen — Abbildungskurve des Spektrographen — wird nun von zwei physikalisch gleich langen Linien die im Ultraviolett gelegene auf der Platte kürzer abgebildet als die im Sichtbaren gelegene. Zur Eliminierung dieses Fehlers wurde zunächst auf der Meßmaschine der Abstand der beiden Fadenmarken, der sich ja in gleicher Weise verändert, in Abhängigkeit von der Wellenlänge ausgemessen. Er veränderte sich von $x_0 = 1{,}60$ mm bei 4400 Å bis zu $x_{2500} = 1{,}40$ mm bei 2500 Å. Es wurden jetzt die Quotienten x_0/x_λ für

* Einzelheiten siehe W. Finkelnburg, E. Lau u. O. Reichenheim, ZS. f. Phys. **61**, 782, 1930.

** W. Finkelnburg, ebenda **62**, 624, 1930.

*** Die Versuchsanordnung soll demnächst von den Herren Lau und Reichenheim beschrieben werden.

eine Anzahl von Punkten zwischen 4400 und 2500 Å berechnet und als Korrektionskurve graphisch aufgetragen. Durch Multiplikation mit diesen Quotienten wird also die Länge einer bei der Wellenlänge λ gemessenen Linie auf *die* Länge reduziert, die sie bei $\lambda = 4400$ Å besitzen würde. Es wurden nun auf vier Aufnahmen, die bei sehr verschiedenen Belichtungszeiten gewonnen worden waren, auf der Meßmaschine bei den Wellenlängen 4400, 4200, 4000, 3750, 3500, 3300, 3100, 2900, 2700 und 2500 Å jeweils der Abstand vom oberen Ende des Kontinuums auf der Platte bis zu einer der Fadenmarken gemessen. Die Einstellgenauigkeit betrug 0,1 mm; jede Einstellung wurde dreimal wiederholt und dann gemittelt.

Die so gemessenen Längenwerte für die verschiedenen Wellenlängen wurden mit den aus der Korrektionskurve entnommenen Quotienten multipliziert und dadurch die Abbildungsfehler eliminiert. Von den so vergleichbar gewordenen „reduzierten" Längen, von denen die bei 4400 Å die kleinste (entsprechend der größten Anregungsspannung) war, wurde nun diese der Anregungsspannung 12,6 Volt entsprechende Länge abgezogen. Die übrigbleibenden Reste mußten nun durch Multiplikation mit dem Faktor der Anregungsdispersion in Volt umgerechnet werden. Hierzu wurde unter Benutzung der bekannten Spannungswerte einer Anzahl Hg-Linien und einiger H_2-Linien die Anregungsdispersionskurve aufgestellt und aus ihr ein Dispersionsfaktor von 2,2 Volt pro Millimeter auf der Platte entnommen.

Tabelle 1.

λ in Å	Anregungsspannungsdifferenz in Volt				Mittelwert	Durchschnittlicher Fehler
	1	2	3	4		
4400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—
4200	0,23	0,12	0,23	0,23	0,20	± 0,04
4000	0,47	0,36	0,37	0,36	0,37	± 0,03
3750	0,39	0,40	0,52	0,51	0,46	± 0,06
3500	0,64	0,66	0,55	0,65	0,63	± 0,04
3300	0,79	0,69	0,60	0,80	0,72	± 0,08
3100	0,82	0,72	0,51	0,83	0,72	± 0,10
2900	0,75	0,77	0,44	0,88	0,71	± 0,13
2700	0,55	0,70	0,62	0,69	0,64	± 0,06
2500	0,62	0,65	0,45	0,76	0,62	± 0,09
						± 0,07

Durch Multiplikation der oben ermittelten Längendifferenzen mit diesem Faktor ergaben sich direkt die Voltdifferenzen, die in Tabelle 1 für die zehn verschiedenen Meßpunkte und die vier vermessenen Aufnahmen

zusammengestellt sind. Spalte 1 gibt die Wellenlängen der zehn Meßpunkte im Kontinuum, Spalte 2 bis 5 die für jede Aufnahme gesondert ausgerechnete Anregungsspannungsdifferenzen in Volt, die also von 12,6 Volt, dem Absolutwert bei 4400 Å, abzuziehen sind, um Absolutwerte für die betreffenden Wellenlängen zu erhalten. Spalte 6 gibt für jede Wellenlänge das Mittel aus den vier Einzelwerten und Spalte 7 die durchschnittliche Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert, d. h. den durchschnittlichen Fehler, der im Mittel aller Werte 0,07 Volt beträgt. Da die Werte von vier Aufnahmen gemittelt sind, ist der noch in den Mittelwerten steckende Fehler im Durchschnitt $1/\sqrt{4} = {}^1/_2$mal 0,07 Volt, d. h. rund 0,04 Volt.

Diese Fehlerrechnung ist offenbar unabhängig von irgendwelchen Annahmen; in den durch sie ermittelten Fehlern sind systematische und

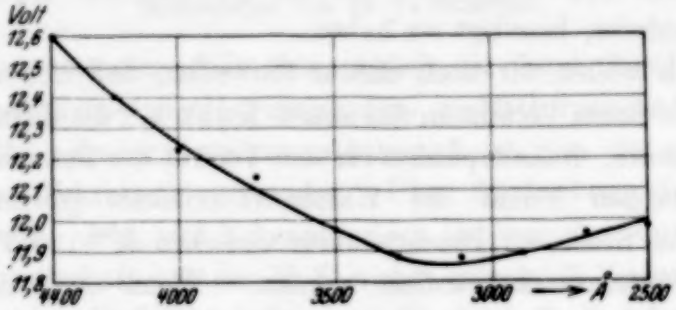


Fig. 2.

zufällige Fehler enthalten. Daß ein kleiner systematischer Fehler vorhanden ist, zeigt die Betrachtung der Werte der einzelnen Aufnahmen in Tabelle 1; es scheint sich um einen physiologischen Einstellfehler, hervorgerufen durch die verschiedene Schwärzung der einzelnen Aufnahmen zu handeln. Der uns interessierende Gang der Anregungsspannung mit der Wellenlänge ist aber bei allen Aufnahmen der gleiche, der systematische Fehler bewirkt also lediglich eine kleine Verschiebung des ohnehin nicht so genau angegebenen Absolutwertes der Anregungsspannung.

Intensitätskorrektionen wie früher bei den Messungen von H_2-Linien brauchten nicht angebracht zu werden, da infolge der sich gegenseitig kompensierenden Wirkungen von Intensität des Kontinuums, Dispersion des Spektrographen und Plattenempfindlichkeit in den verschiedenen Spektralgebieten das Kontinuum im untersuchten Bereich von 4400 bis 2500 Å annähernd gleiche Schwärzung zeigte*.

* Nach persönlicher Mitteilung beabsichtigen die Herren Lau und Reichenheim noch die Anregungsfunktion auf einen etwa vorhandenen Gang mit der Wellenlänge zu untersuchen.

Das Endergebnis der Messungen zeigt Fig. 2, in der die Mittelwerte der Anregungsspannung in Abhängigkeit von der Wellenlänge eingezeichnet sind. Die geringen Abweichungen der Meßpunkte von der durchgelegten Kurve entsprechen gerade den oben berechneten Fehlern. Das Ergebnis der Messungen ist genau das, was die theoretische Überlegung erwarten ließ. Von 4400 bis 3100 Å sinkt die Anregungsspannung. Das Anwachsen bei noch kürzeren Wellenlängen ist zwar nicht so deutlich wie das Absinken vorher, da sich die Messungen nicht mehr sehr weit nach Ultraviolett hin ausdehen ließen, darf aber doch als gut gesichert gelten. In geradezu erstaunlicher Übereinstimmung mit der 11,84 Volt betragenden Anregungsspannung des $1s\sigma\,2s\sigma\,{}^3\Sigma_g$-Terms liegt der tiefste Punkt unserer Kurve bei 11,86 Volt. Da endlich auch die langwellige Grenze erklärt worden ist, glauben wir alle Schwierigkeiten, die die Deutung des H_2-Kontinuums bisher noch aufwies, beseitigt zu haben.

Schließlich wollen wir noch darauf hinweisen, daß sich aus unseren Meßdaten nach einem Verfahren, das zuerst Kuhn auf die diffusen Banden von Tl J anwandte, Anhaltspunkte für den Verlauf der Potentialkurve des unteren, unstabilen Terms des Wasserstoffmoleküls gewinnen lassen. In Fig. 1 ist das Stück der Potentialkurve zwischen X'' und β'' nach dem Kuhnschen Verfahren konstruiert worden. Wenn auch dadurch der Kurvenverlauf noch nicht sehr genau festgelegt ist, so ist es doch interessant, daß sich darüber überhaupt auf empirischem Wege etwas ermitteln läßt.

Wir wollen nicht versäumen, den Herren Dr. Lau und Prof. Reichenheim für die Aufnahme der Platten herzlich zu danken. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gilt unser Dank für die Gewährung von Forschungsstipendien, die die Arbeit ermöglichten.

Berlin und *Rostock*, Ende Februar 1931.

(Mitteilung aus dem Röhrenlaboratorium der Osramgesellschaft.)

Gibt es eine Anodenzerstäubung?

Von **Max Bareiss** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1931.)

Es wurde experimentell die Frage geprüft, ob auf eine Metalloberfläche aufprallende Elektronen eine merkliche, der Kathodenzerstäubung durch aufprallende Kationen analoge Anodenzerstäubung hervorrufen. Nachdem Vorversuche eine solche Anodenzerstäubung vorgetäuscht hatten, ergab eine wesentliche Verfeinerung der Versuche, daß Gold durch den Aufprall sowohl von 220 Volt-Elektronen als auch von 800 Volt-Elektronen nicht merklich zerstäubt wird. Die Elektronenstromstärke betrug dabei 4,5 bis 5 mA, die Versuchsdauer bis zu 57 Stunden.

Kathodenzerstäubung* ist bekanntlich die durch Beschießung eines Metalls mit positiven Ionen hervorgerufene, nicht thermische Verdampfung dieses Metalls. Unter Anodenzerstäubung* sei nun die entsprechende Wirkung von Elektronen verstanden. Über Zerstäubung durch negative Ionen ist zwar nicht viel bekannt, doch ist von ihr wegen der engen Wesensverwandtschaft mit der K. Z. nichts prinzipiell Neues zu erwarten.

Gemäß obiger Definition müssen wir für die A. Z. die folgenden Gesetzmäßigkeiten erwarten:

1. Zerstäubte Menge = Const. × Stromstärke × Zeit.
2. Die Materialabhängigkeit dürfte ähnlich der der K. Z. sein.
3. Die verdampfte Menge sollte mit der Geschwindigkeit der Elektronen rasch ansteigen, doch ist ein Abklingen bei beschleunigenden Spannungen über 500 oder 1000 Volt wahrscheinlich, da die Eindringtiefe der Elektronen dann zu groß wird (Analogie zur Emission von Sekundärelektronen).

Die Anregung zu den vorliegenden Untersuchungen wurde durch eine Beobachtung von Prof. Güntherschulze gegeben, der fand, daß ein durch K. Z. auf einer Glaswand hervorgerufener Niederschlag unter Umständen dort, wo er von Kathodenstrahlen getroffen wird, wieder verschwindet. Eine Erklärung durch eine hypothetische A. Z. war möglich, wenn auch nicht gerade sehr wahrscheinlich.

Als nächstes wurde gefunden, daß technische Elektronenröhren, deren Ni-Anode auf der Innenseite einen Beschlag von metallischem Barium erhielt, oft eine ausgeprägte Streifung dieses Beschlages aufwiesen. Beim

* Im folgenden abgekürzt: K. Z. für Kathodenzerstäubung, A. Z. für Anodenzerstäubung.

Öffnen der Röhren wird das metallische Barium natürlich sofort in weißes Oxyd, Hydroxyd und schließlich Carbonat verwandelt, das sich auf der blanken Anode deutlich abhebt. In gänzlich frischen Röhren nun ist dieser Beschlag ziemlich gleichmäßig auf der ganzen Fläche der Anode. Öffnet man aber eine Röhre, die einige Zeit in Betrieb war, so findet man das Gitter mit allen eventuellen Unregelmäßigkeiten ganz deutlich auf dem Beschlag abgebildet. Der Schatten der Gitterdrähte, von der Kathode her gesehen, ist unverändert weiß, aber in den Zwischenräumen zeigen sich mehr oder weniger breite blanke Streifen. Also wieder ist Materie von den Stellen entfernt worden, wo Elektronen auftrafen.

Um weiteres Licht auf die Angelegenheit zu werfen, wurden die Bedingungen untersucht, unter denen diese Streifen auftreten. Die Versuche wurden mit einer größeren Zahl von Verstärkerröhren der Telefunkentype RE 604 durchgeführt, die sich wegen der handlichen Abmessungen besonders gut eignete. Frische Röhren wurden unter verschiedenen Bedingungen gebrannt und danach geöffnet. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 1. Man sieht, daß bei konstant gehaltener Wattzahl die Feldverteilung zwischen Gitter und Anode von maßgebendem Einfluß ist. Verringerte Stromstärke und Spannung lassen sich durch verlängerte Zeit ausgleichen.

Tabelle 1.

E_a Volt	E_g Volt	I_a mA	t Std.	$I \quad E_a$ Watt	$I_a \cdot E_a \cdot t$ Watt/Std.	$I_a \cdot t$ Amp./Std.	Streifen
—	—	—	0	—	—	—	keine
60	60	150	2	9	18	0,30	keine
150	0	75	2	11,2	22,4	0,15	schwach
150	0	75	16	11,2	179	1,20	kräftig
100	+ 27	120	18	12	216	2,16	ganze Fläche fast blank
220	— 30	50	17	11	187	0,85	deutlich, aber breiter
100	0	45	17	4,5	76	0,76	angedeutet
100	0	45	41	4,5	184	1,84	kräftig
200	— 25	60	840	12	10 000	50,00	kräftig, aber meist in der Mitte völlig blank

Vergleicht man dieses Ergebnis mit den eingangs für eine A. Z. geforderten Gesetzmäßigkeiten, so findet man, daß sich die Beobachtungen durch A. Z. erklären ließen. Als nächstliegend käme eine thermische Verdampfung des Bariums an den Stellen, wo Elektronen auftreffen, in Frage. Jedoch spricht die über lange Zeiten erhaltene ziemlich scharfe Begrenzung der Streifen und die augenscheinliche Abhängigkeit ihres Entstehens vom Produkt Spannung × Stromstärke × Zeit gegen eine reine Verdampfung. Gaseffekte sind wegen der guten Getterwirkung des Bariums nicht wahrscheinlich.

Um die Frage nach dem Vorhandensein einer A. Z. genauer prüfen zu können, mußte nach einer neuen Versuchsanordnung gesucht werden, die es erlaubte, alle in Frage stehenden Größen direkt zu messen. Als Material, das zur Beschießung geeignet schien, wurde Gold gewählt. Die Gründe waren erstens die chemische Beständigkeit, zweitens die leichte Herstellung dünner Schichten und drittens der in Analogie zur K. Z. zu erwartende verhältnismäßig beträchtliche Effekt. Die Messung der Schichtdicke sollte zunächst auf optischem Wege, durch Lichtabsorption erfolgen.

Zu den ersten Versuchen wurde ein Stück halbdurchsichtiges Blattgold auf einem Nickelrähmchen aufgespannt und in einer Röhre mit Wolframglühfaden und einer Blende von $5 \times 15\,\text{mm}^2$ so befestigt, daß bei Anlegen von Spannung ein Streifen des Goldblättchens von Elektronen getroffen werden mußte. Nach sehr sorgfältigem Entgasen aller Teile der Röhre wurde sie von der Pumpe abgeschmolzen. Nachdem das Blättchen 24 Stunden mit 1,5 bis 2,0 mA Elektronenstrom von 200 Volt Geschwindigkeit belastet

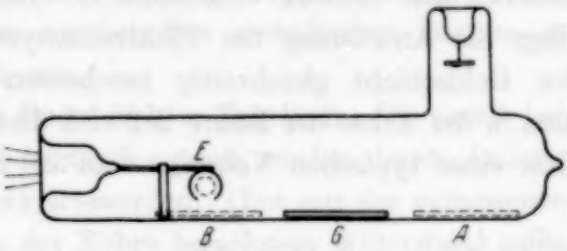


Fig. 1.

war, konnte keine Veränderung beobachtet werden. Nach weiteren 24 Stunden Belastung mit 2 mA und 220 Volt war aber sehr deutlich ein heller Streifen von etwa $^1/_2 \times 10\,\text{mm}^2$ auf der Folie zu sehen, der von den Elektronen herrühren mußte.

Bei einer Wiederholung dieses Versuchs mit einer Schlitzbreite von nur 3 mm blieb auch nach beträchtlich längerer Belastungsdauer eine Wirkung aus. Es ist durchaus möglich, daß in diesem Falle zu wenig Elektronen direkt durch den Schlitz kommen, da Wandladungen bei der völlig offenen Anordnung als Gegenfeld wirken müssen.

Der nächste Schritt war der Übergang von der unhandlichen und nicht ganz einwandfreien Folie zu einer in der Röhre selbst hergestellten Schicht. Ein mikroskopischer Objektträger wurde an den Längsseiten zur Kontaktherstellung versilbert und federnde Bügel übergeschoben. Diese Platte *G* konnte in einer längeren Röhre axial verschoben werden (s. Fig. 1). In Stellung *A* befand sie sich gegenüber einem Ansatz, in dem Gold thermisch verdampft werden konnte. In Stellung *B* war sie zwischen zwei Molybdän-

federn eingeklemmt, und der nicht vergoldete Teil befand sich unter der Öffnung des zylindrischen Elektrodensystems E zur Beschießung mit Elektronen. Die beiden Federn waren gegeneinander isoliert und mit Zuleitungen versehen. Es konnte so die Güte des Kontaktes Feder—Platte und Platte—Goldschicht bequem geprüft werden.

In der ersten Röhre dieser Bauart zeigte sich nach $7^1/_2$ Stunden, deutlich aber nach 24 Stunden Belastung mit 0,3 mA, 220 Volt ein Streifen auf der Platte. Es stellte sich aber heraus, daß das Vakuum trotz aller Vorsichtsmaßnahmen nicht ganz einwandfrei war, der Versuch also nicht voll zählte. Bei Wiederholung wurde daher in einem zweiten Ansatz metallisches Barium zur Verdampfung gebracht. Die Güte des damit erreichten Vakuums zeigte sich in der Einstellung von Thoriumemission vom Glühfaden des Elektrodensystems. Mit dieser Röhre konnte nun aber mit Sicherheit keine Wirkung der Elektronenbeschießung festgestellt werden.

Um die Schichtdickenänderungen leichter meßbar zu machen, wurde jetzt der oben beschriebene Kontaktwiderstand nutzbar gemacht. Dies erforderte allerdings die Anordnung des Elektrodensystems so, daß die ganze Fläche der Goldschicht gleichzeitig beschossen werden konnte. Mit dem Glühfaden in der Achse der Röhre ließ sich dies erreichen.

Die Ergebnisse eines typischen Versuchs sind im folgenden wiedergegeben:

Kaltwiderstand der frischen Goldschicht	22,3	Ohm
Kaltwiderstand nach Belastung mit 1 mA bei 220 Volt		
nach 21 Stunden	20,6	„
nach 44 Stunden	20,4	„
Kaltwiderstand nach Belastung mit 3,5 mA bei 220 Volt		
nach 14 Stunden	34,2	„

Die Abnahme des Widerstandes in den ersten 20 Stunden dürfte wohl auf eine Änderung der Struktur des Beschlages zurückzuführen sein. Bei der Belastung mit 1 mA scheint sich danach aber gar nichts mehr zu ändern, während sich bei 3,5 mA eine stetige Zunahme des Widerstandes ergibt. Dies spricht sehr gegen eine A. Z. und für thermische Effekte. Denn nach einer Überschlagsrechnung erreicht die beschossene Platte beträchtliche Übertemperaturen.

Um diese reine Verdampfung ausschließen zu können, mußte die Methode der verschiebbaren Glasplatte verlassen werden, da für diese im Vakuum nur Strahlungskühlung möglich ist. Dies führte zu der folgenden Anordnung (s. Fig. 2).

Die Anodenschicht *A* wird direkt auf der Glaswand der Röhre *R* niedergeschlagen; als Zuleitung und als Elektroden zur Widerstandsbestimmung dienen zwei der Längsseite der Schicht parallellaufende Platindrähte, die an der Glasoberfläche angeschmolzen und deren Enden nach außen durchgeführt sind. Das Gold wurde auf den Wolframglühfaden *F* in der Achse der Röhre elektrolytisch aufgebracht und im Vakuum verdampft. Um nur den gewünschten Teil der Glasoberfläche zu verspiegeln, wurde ein metallischer Schirm *S* eingebaut. Infolge seiner Verbindung mit der Kathode der Entladung konnten keine Elektronen zu ihm übergehen und also auch keine A. Z. hervorrufen. Das Gitter *G*, aus zwei feindrähtigen Wendeln bestehend, benötigte zur Beschleunigung der Elektronen nur eine kleine positive Vorspannung, so daß die Geschwindigkeit der Elektronen an der Anode sehr gleichförmig sein mußte. In einem Ansatz der Röhre verdampftes metallisches Barium sorgte wieder für einwandfreies Vakuum.

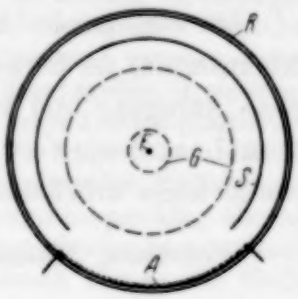


Fig. 2.

Das Ergebnis findet sich in Tabelle 2. Die zuerst beobachtete geringe Abnahme des Widerstandes muß wieder durch Änderungen im Gefüge der Goldschicht erklärt werden. (Der aus der gemessenen Goldmenge und den Abmessungen der Röhre berechnete Widerstand sollte im obigen Falle nur etwa 0,8 Ohm betragen.) Die Zunahme des Widerstandes nach langer Belastungszeit ist jetzt aber so klein geworden, daß sie mit den früher erhaltenen Änderungen nicht mehr in Zusammenhang gebracht werden kann.

Tabelle 2. Röhre Nr. 13.

Belastung		Zeit	Widerstand (kalt)
Volt	mA	Std.	Ohm
—	—	0	9,80
220	5	1,5	8,80
220	5	11,5	8,30
220	5	21	8,35
220	5	55	8,35
800	4,5	0	8,38
(mit Wasserkühlung)		6	8,44
		16	8,56
		25	8,59
		57	8,80

Gold wird also durch Beschießen mit Elektronen von 220 bis 800 Volt Spannung nicht merklich zerstäubt.

Schlußfolgerung. Die eingangs definierte Anodenzerstäubung ist, wenn überhaupt vorhanden, von wesentlich kleinerer Größenordnung als erwartet wurde. In den der Reihe nach entwickelten Versuchsanordnungen wurde anfänglich eine Anodenzerstäubung vorgetäuscht durch Gasionen und thermische Effekte. Nur die zuletzt benutzte Ausführung erwies sich als einwandfrei.

Die vorliegende Untersuchung wurde in den Jahren 1928/29 im Röhrenlaboratorium der Osram G. m. b. H., Werk A in Berlin ausgeführt. Für die stete Anregung und weitgehende Unterstützung bin ich Herrn Prof. Dr. Güntherschulze zu herzlichem Dank verpflichtet. Die Niederschrift wurde leider erheblich verzögert.

Watertown, Massachusetts, U. S. A., 28. Juni 1930.

Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle.

Von **Ulrich Heine** in Halle (Saale).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931.)

Es wird die Abhängigkeit der im Bewässerungsversuch bei kleinen Belastungen auftretenden hohen Zugfestigkeiten des Steinsalzes von den übrigen Versuchsparametern und von der Beschaffenheit des Kristallmaterials genauer untersucht. Die Endfestigkeiten sind gut reproduzierbar und desto größer, je niedriger die Trockenfestigkeit des Kristallmaterials und je größer seine Trockenplastizität. Die im Bewässerungsversuch auftretenden plastischen Verlängerungen und die Endfestigkeiten ändern sich gleichsinnig wie im Falle normaler Reißverfestigungen. Überdies stimmen die Endfestigkeiten größenordnungsmäßig überein mit den an trockenem Steinsalz in hoher Temperatur beobachteten Reißverfestigungen. KCl verhält sich im Bewässerungsversuch ebenso wie NaCl.

§ 1. Bisherige allgemeine Ergebnisse und Erkenntnisse. Werden Steinsalzkristalle bei Zimmertemperatur *zu gleicher Zeit mechanisch beansprucht und oberflächlich abgelöst*, dann zeigt sich ihre *Plastizität* sehr bedeutend *vergrößert** und ebenso ihre *Zugfestigkeit* senkrecht zur Würfelebene**. Die Zugfestigkeit sollte nach einem von Joffé berichteten Einzelversuch (16000 kg/cm²) bis zur Größenordnung der theoretischen Idealgitterfestigkeit (20000 bis 40000 kg/cm²) ansteigen können; alle späteren und auch die nachstehenden systematischen Versuche haben jedoch nur wesentlich geringere *maximale Zugfestigkeiten* ($\leqq$ 900 kg/cm²) sichergestellt. *Die hohe Festigkeit* bleibt nicht stationär, sondern *fällt nach Trocknung im Laufe einiger Tage ab.*

Werden Steinsalzkristalle *unbelastet abgelöst* und oberflächlich getrocknet, so zeigen sie bei *sofortiger* mechanischer Beanspruchung qualitativ und quantitativ (§ 2) ein *ähnliches Verhalten wie belastet abgelöste Kristalle.* Diese *Nachwirkung der Bewässerung klingt mit der Zeit ab* und ist nach etwa 24 Stunden nicht mehr feststellbar.

Über das Wesen des Bewässerungseinflusses auf die Zugfestigkeit sind drei verschiedene Ansichten bekannt geworden.

A. Nach Joffé** handelt es sich um eine *reine Oberflächenwirkung*, die mit der Plastizität des Kristalls in keiner Weise zusammenhängen soll. Der trockene Steinsalzkristall gilt bei Zimmertemperatur für Zug senkrecht

---

* Entdeckt von dem Markscheider Engelhardt in Solvayhall 1867; vgl. z. B. K. Kleinhanns, Phys. ZS. **15**, 363, 1914.

** A. Joffé, M. W. Kirpitschewa u. M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924; **31**, 576, 1925.

zur Würfelebene als ideal spröde, seine niedrige Festigkeit wird durch Oberflächenrisse bedingt. Die *Ablösung beseitigt die Oberflächenrisse* und legt das ideal gebaute Kristallinnere frei, so daß die experimentelle Zerreißspannung *statisch* bis zur Größenordnung der Idealgitterfestigkeit anwachsen kann. Die zeitliche Abnahme der hohen Festigkeiten bzw. der Bewässerungsnachwirkung unbelastet abgelöster Kristalle ist mit der Neubildung von Oberflächenrissen in Verbindung zu bringen.

B. Polanyi und Ewald* führen die Zugfestigkeit auf die hohe Plastizität des Kristalls im bewässerten Zustand zurück, die ihrerseits wiederum durch eine *reine Oberflächenwirkung* der Ablösung bedingt sein soll. Der trockene Kristall gilt für Zug senkrecht zur Würfelebene nach wie vor als spröde, der bewässerte Kristall soll durch Erniedrigung der Elastizitätsgrenze unter die Zerreißgrenze plastisch werden, was durch Vergleich mit entsprechenden Biegungsversuchen geschlossen wird. *Der bewässerte Kristall verformt sich plastisch* und erfährt hierdurch eine normale *Reißverfestigung*, also eine *dynamisch* bedingte Zunahme der Zerreißspannung. Der zeitliche Abfall der hohen Zugfestigkeit wird als Entfestigung gedeutet; an unbelastet abgelösten und hierauf getrockneten Kristallen sollen keine anormalen Festigkeitseigenschaften auftreten.

C. Nach Smekal** ist der unbewässerte Kristall durch eine annähernd gleichmäßige räumliche Verteilung von *Fehlstellen des Gitterbaues* gekennzeichnet, die durch geeignete Färbungsversuche sichtbar gemacht werden können; sind diese Fehlstellen die Ursache der niedrigen Trockenfestigkeit, dann kann oberflächliche Ablösung keinen statischen Anstieg der Zerreißspannungen bis zur Höhe der Idealgitterfestigkeit herbeiführen. Die Fehlstellen ermöglichen ein *Eindringen des Wassers in den belastet oder unbelastet abgelösten Kristall.* Das Eindringen in unbelastet abgelöste Kristalle haben Quittner und Smekal *durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen. Der wasserhaltige Kristall ist ein andersartiges System als der trockene Kristall*, er verhält sich beim Zugversuch *plastisch*, wie durch Färbungseffekte in seinem Innern nachweisbar ist. Die hohen Zugfestigkeiten beruhen demnach auf *Reißverfestigung des wasserhaltigen Systems*, nicht auf Reißverfestigung eines nur oberflächlich beeinflußten normalen Kristalls. Der zeitliche Abfall der hohen Festigkeit des belastet abgelösten Kristalls beruht teilweise auf Entfestigung, teils auf der zunehmenden Austrocknung,

---

* W. Ewald u. M. Polanyi, Z. f. Phys. **28**, 29, 1924; **31**, 746, 1925.

** A. Smekal, Naturwiss. **16**, 743, 1045, 1928; F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929; A. Smekal, Phys. ZS. **32**, 187, 1931 (Dresdner Gauvereinsvortrag).

mit der auch der Abfall der Bewässerungsnachwirkung unbelastet abgelöster Kristalle in Verbindung zu bringen wäre.

Die Plastizität belastet abgelöster Steinsalzstäbchen im Zugversuch wurde seither von Schmid und Vaupel durch direkten mikroskopischen Nachweis plastischer Verlängerungen sichergestellt*. Die gleiche Erscheinung fanden sie ferner an unbelastet abgelösten und nach oberflächlicher Trocknung gedehnten Stäbchen, wobei sich ergab, daß die Verformung durch Gleiten nach Rhombendodekaederebenen erfolgt, wie bei der inhomogenen Verformung des trockenen Salzes (Reusch, 1867). Daß Gleiches auch *bei homogener Zugbeanspruchung* des unbewässerten Salzes in Zimmertemperatur stattfindet, wurde im hiesigen Institut durch Versuche von Blank** gezeigt; für getempertes Steinsalz war dies bereits von Obreimow und Schubnikoff festgestellt. Die Voraussetzung der absoluten Sprödigkeit des unbewässerten Salzes bei Zimmertemperatur für Zug senkrecht zur Würfelebene (*A*, *B*) ist demnach hinfällig, die Annahme der Plastizität des bewässerten Salzes (*B*, *C*) gerechtfertigt, die Voraussetzung einer Verschiedenheit der Elastizitätsgrenze des unbewässerten und des bewässerten Salzes (*B*) fraglich bzw. nicht mehr unmittelbar bedeutungsvoll.

Eine Veränderung des Kristallinneren als Folge der Bewässerung (*C*) wird auch durch die seither von Schmid und Vaupel gefundene anormale Ritzhärte an Spaltstücken unbelastet abgelöster Steinsalzstäbchen aufgezeigt***. Die Annahme einer reinen Oberflächenwirkung der Ablösung (*A*, *B*) ist demnach auch auf Grund rein mechanischer Erfahrungen nicht mehr durchführbar.

§ 2. Nähere Diskussion der bisherigen Bewässerungsversuche. Systematische Versuche über die Zugfestigkeit belastet abgelöster Steinsalzkristalle wurden bisher nur von Schmid und Vaupel angestellt. Neben dem bereits erwähnten Nachweis plastischer Verlängerungen haben sie vor allem gezeigt, daß die „Endfestigkeit" belastet abgelöster Kristalle der Zugfestigkeit unbelastet abgelöster Kristalle gleichkommt, wobei auch die plastischen Dehnungen in beiden Fällen nahe zusammenfallen (Tabelle 1****). *Das plastische Verhalten unbelastet abgelöster und im getrockneten Zustand geprüfter Salzkristalle stimmt mit dem des unvorbehandelten Salzes*

* E. Schmid u. O. Vaupel, ZS. f. Phys. **56**, 308, 1929.
** F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930.
*** E. Schmid u. O. Vaupel, ebenda **62**, 311, 1930.
**** Vgl. hierzu und zum Folgenden A. Smekal, a. a. O. (Dresdner Gauvereinsvortrag).

Tabelle 1.
Zugfestigkeit zylindrisch abgedrehter Steinsalzstäbchen parallel zur Würfelkante bei Zimmertemperatur.
(Nach Versuchen von Schmid und Vaupel.)

Unbelastet abgelöste, getrocknete Stäbchen, Trockenversuche				Unvorbehandelte Stäbchen Bewässerungsversuche				
Ausgangsquerschnitt qmm	Querschnitt nach Ablösung und Trocknung qmm	Zerreißspannung g/qmm	plastische Dehnung %	Trockenquerschnitt qmm	Belastung g	Endquerschnitt qmm	Zerreißspannung g/qmm	plastische Dehnung %
7,1	4,80	> 570	> 1,4	19,6*	2000	0,92	2180	10,3
19,6	3,08	2200	10,0	19,6*	2000	0,58	3430	11,4
19,6	1,52	2820	10,9	7,1	1500	0,51	2970	7,8
19,6	1,04	2460	7,1	19,6*	1000	0,30	3390	5,1
19,6	0,52	3150	4,1	7,1	500	0,19	2660	3,2
19,6	0,31	4140	7,4	19,6*	600	0,14	4350	3,8

im Bewässerungsversuch praktisch überein. Die Tragweite dieser Feststellung ist nach Smekal** darin zu erblicken, daß die im ersteren Falle erhaltenen hohen Zugfestigkeiten als *Kohäsionsziffern des wasserhaltigen Kristalls* anzusprechen sind, *deren Höhe definitionsgemäß allein durch Reißverfestigung* (bzw. Entfestigung) *bedingt* ist. Ihre Übereinstimmung mit den Endfestigkeiten belastet abgelöster Kristalle weist darauf hin, daß letztere im Sinne von C (§ 1) tatsächlich gleichfalls als *alleiniges Ergebnis einer mechanischen Reißverfestigung des wasserhaltigen Kristalls* aufzufassen sind.

Schmid und Vaupel haben aus ihren Ergebnissen allerdings andersartige Schlüsse zu ziehen versucht. Sie meinen, daß die die plastische Verformung begleitende Reißverfestigung hinter einer noch unbekannten Hauptursache der Verfestigung völlig zurücktreten dürfte und begründen dies mit dem Hinweis auf das Fehlen einer unmittelbaren Beziehung zwischen dem Ausmaß der plastischen Dehnungen und dem Grade der zugehörigen Verfestigungen (vgl. Tabelle 1), sowie mit dem Nachweis ähnlich hoher Verfestigungen für Zugrichtungen senkrecht zur Dodekaeder- und Oktaederebene, wie für die Zugrichtung normal zur Würfelebene. Die Erwartung, daß die Reißverfestigung mit zunehmender Dehnung stets zunehmen müsse, gründet sich auf die bisherigen eindeutigen Erfahrungen an zylindrischen Metalleinkristallen im normalen Zugversuch, ebenso die Annahme starker Anisotropien der Reißverfestigung für verschiedene

* Diese Stäbchen wurden dem gleichen Kristallstück „*O*" entnommen.
** Vgl. hierzu und zum Folgenden A. Smekal, a. a. O. (Dresdner Gauvereinsvortrag).

Zugrichtungen. Beides braucht a priori an dem neuartigen System des wasserhaltigen Steinsalzes nicht zuzutreffen — und trifft, wenigstens *unter den Versuchsbedingungen von Schmid und Vaupel*, auch wirklich *nicht* zu, wie eben ihre Beobachtungen an unbelastet abgelösten Kristallstäbchen (Tabelle 1) dartun! Die Ablösung der unbelasteten wie der belasteten Zylinderstäbchen erfolgt übrigens ohne Rühren oder Erneuerung des Lösungsmittels, so daß die Kristalle eine stark eingeschnürte, unsymmetrisch-sanduhrförmige Gestalt annehmen. Auf derartige Formen und ihre notwendig *inhomogene* Verfestigung beim Zugversuch sind aber die Erfahrungen an zylindrischen Kristallproben gar nicht anwendbar und es ist durchaus wahrscheinlich, daß z. B. eine gleichzeitige Zunahme von Dehnung und Verfestigung auch beim wasserhaltigen Kristall gefunden werden würde, wenn dieser in streng zylindrischer Gestalt zur Untersuchung gelangte. Um die Berechtigung dieser Ansicht aufzuzeigen, sei eine einfache Betrachtung des im vorliegenden Falle zu erwartenden Zusammenhanges zwischen plastischer Dehnung und Belastung eingeschaltet.

Der Radius des engsten Stäbchenquerschnitts verringerte sich bei den Versuchen von Schmid und Vaupel mit der konstanten Geschwindigkeit $v = 0{,}20$ mm/min, unabhängig von der unveränderlichen Dauerbelastung L des Stäbchens während des Versuchs. Der Einfachheit halber möge für das Folgende die wenigstens in erster Annäherung brauchbare Annahme zugrunde gelegt werden, daß die Festigkeitseigenschaften des wasserhaltigen Kristalls für die in Betracht kommenden Ablösungsgrade durch *eine* bestimmte Streckgrenze S_w^* und *eine* bestimmte Zugfestigkeit Z_w^* („Endfestigkeit", bezogen auf den Reißquerschnitt) beschrieben werden können, wie das (allgemein mit anderen Zahlwerten S_t^* und Z_t^*) beim trockenen Steinsalz ebenfalls möglich ist. Die plastische Verformung des Stäbchens mit dem Trockenradius r beginnt dann zu dem Zeitpunkt t_1, für den

$$\frac{L}{\pi (r - v t_1)^2} = S_w^* \tag{1}$$

gilt, das Zerreißen findet im Zeitpunkt t_2 statt, der durch

$$\frac{L}{\pi (r - v t_2)^2} = Z_w^* \tag{2}$$

bestimmt ist. Wie man sieht, gilt also *unabhängig von* r:

$$t_2 - t_1 = \text{konst} \sqrt{L}, \tag{3}$$

die plastische Verformung dauert um so länger an, je größer die Belastung L während des Versuchs. Wenn sich das Profil der Stäbchen während der Ablösung regelmäßig verändert, muß die plastische Dehnung mit der

Zeitdauer $t_2 - t_1$ des Fließens anwachsen†: *die Dehnung des Stäbchens wird um so größer, je stärker die Stäbchenbelastung, trotz unveränderlicher Endfestigkeit.* Die Tabelle 1 zeigt, daß dies trotz der großen Unregelmäßigkeit der Versuchswerte unverkennbar gerade bei den Beobachtungsbedingungen von Schmid und Vaupel zutrifft†. Man darf also getrost annehmen, daß wasserhaltiges Steinsalz sich ähnlich wie alle anderen Kristalle verhält und der beanstandete Verlauf der Dehnungen in der Hauptsache durch die Ablösungsformen der Kristallstäbchen bedingt wird.

Die angestellte Betrachtung erfordert eine Ergänzung für den Fall, daß die Anfangsspannung $L/\pi r^2$ von vornherein größer als die Trockenstreckgrenze S_t^* des benutzten Steinsalzes ist, was bei großen Belastungen L eintritt. Da die Existenz einer Trockenstreckgrenze zur Zeit der Veröffentlichung von Schmid und Vaupel noch nicht nachgewiesen war, konnte die Sonderstellung der betreffenden Belastungen damals nicht vorhergesehen werden. Die zahlreichen Versuche mit derartigen Belastungen scheinen in allen Fällen zu einem vorzeitigen Reißen der Stäbchen an der vermutlichen Grenze zwischen unbewässertem und bewässertem Material geführt zu haben, was auf eine Behinderung der inneren Ausbreitung der Wasserwirkung durch plastische Trockenvorverformung hinweist. Das vorzeitige Reißen verursacht eine bedeutende Verkleinerung der beobachtbaren plastischen Dehnungen, so daß bei den in Rede stehenden großen Belastungen mit einem raschen Absinken der Dehnungen zu rechnen ist. Versucht man aus den besprochenen Ergebnissen einen unteren Grenzwert für die Trockenstreckgrenze des benutzten Steinsalzmaterials abzuleiten, so ergibt sich $S_t^* \geqq 218$ g/mm², in überraschend guter Übereinstimmung mit den von Schmid und Vaupel auf mikroskopischem Wege ermittelten Streckgrenzen S_w^* der bewässerten Kristalle.

Die bei den Bewässerungsversuchen erhaltenen Zerreißspannungen Z_w^* zeigen keine sichere Abhängigkeit von der Belastung oder vom Endquerschnitt. In der Tabelle 1 sind allerdings nur diejenigen Beobachtungen zusammengefaßt, bei welchen die plastischen Dehnungen bestimmt worden waren. Schmid und Vaupel haben aus ihrem sehr viel größeren Beobachtungsmaterial von Bewässerungsversuchen gefolgert, daß die Endfestigkeiten mit abnehmenden Endquerschnitten ansteigen. Es scheint jedoch,

† Das Ablösungsprofil und damit auch die plastische Dehnung sollten im allgemeinen noch durch das Verhältnis des Ausgangsquerschnittes zur benetzten Länge des Kristalls etwas beeinflußt werden; bei den Versuchen von Schmid und Vaupel sind diese Parameter jedoch nur in geringem Maße verändert worden.

daß dies im allgemeinen nicht zutrifft, daß Z_w^* möglicherweise konstant bleibt und allenfalls nur für extrem kleine Endquerschnitte zunimmt. Wie bekannt, erhält man bei fehlerhaftem Kristallmaterial stets zu kleine Zerreißwerte, so daß das Ergebnis eines Einzelversuchs nur im günstigsten Falle die gesuchte Zerreißfestigkeit darstellt. Schmid und Vaupel haben fast ausschließlich Einzelversuche angestellt, nur in sehr wenigen Fällen wurden zwei Stäbchen gleicher Herkunft unter genau gleichen Bedingungen geprüft. Ein solches Beispiel findet sich in der Tabelle 1 (Belastung 2000 g): die beiden Endquerschnitte bzw. Zerreißspannungen unterscheiden sich um 50%! Demnach sind *alle* Versuchsergebnisse mit einer bedeutenden Unsicherheit behaftet und diese dürfte desto größer sein, je größer die jeweiligen Belastungsgeschwindigkeiten während des Bewässerungsversuchs, d. h. je größer die angewandten Belastungen und die gefundenen Endquerschnitte. Somit liegt zunächst die allgemeine Zunahme der gefundenen Zerreißwerte mit abnehmender Größe der Endquerschnitte ganz im Sinne derartiger Fehlerquellen. Für eine weitgehende Unabhängigkeit der Endfestigkeiten von den Belastungen bzw. Reißquerschnitten spricht die Betrachtung der Versuchsergebnisse, die Schmid und Vaupel an Stäbchen aus dem gleichen Kristallmaterial erhielten. Einige Beispiele dieser Art sind aus ihren Zahlentafeln in Tabelle 2 zusammengestellt. Die durch Unterstreichung hervorgehobenen Höchstwerte kehren mehrfach wieder und deuten auf eine *Konstanz von* Z_w^* hin für Endquerschnitte des Bereiches von etwa 1 bis 0,01 mm², in dem nach Schmid und Vaupel gerade der stärkste Anstieg mit abnehmendem Endquerschnitt vorzustellen wäre. Für größere Anfangsquerschnitte ist ein Absinken der Endfestigkeiten natürlich nicht auszuschließen.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Endfestigkeit vom Endquerschnitt zylindrischer Steinsalzstäbchen im Bewässerungsversuch.

(Versuche von Schmid und Vaupel.)

Kristall *M* . . .	Endquerschnitt in qmm	0,46		0,25		0,17	0,046
Stabachse ‖ [100]	Endfestigkeit in g/mm²	3250		4050		2920	4160
Kristall *Z* . . .	Endquerschnitt in qmm	6,15		0,93		0,32	0,02
Stabachse ‖ [110]	Endfestigkeit in g/mm²	2440		9630		9450	8950
Kristall *D* . . .	Endquerschnitt in qmm	2,65	1,05	0,44	0,26	0,113	0,012
Stabachse ‖ [111]	Endfestigkeit in g/mm²	6800	11 400	13 500	11 500	13 500	15 000

Die in dieser Weise ausgezeichneten Höchstwerte sind von der Herkunft des Kristallmaterials in starkem Maße abhängig; für die Zugrichtung

senkrecht zur Würfelebene ergibt Kristallblock „*B*“ etwa 3100 g/mm², „*M*“ 4100 g/mm², „*O*“ 4350 (3400) g/mm², „*Y*“ 2650 g/mm² als Endfestigkeit.

§ 3. Eigene Bewässerungsversuche. Die vorstehenden Betrachtungen zeigen, daß gesicherte *quantitative* Resultate bezüglich der Zugfestigkeit bewässerter Steinsalzkristalle noch nicht verfügbar sind. Bei den nachfolgend beschriebenen eigenen Versuchen wurde daher das Hauptgewicht darauf gelegt, möglichst einwandfrei reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen.

Wegen der angedeuteten Unabhängigkeit der Zerreißspannungen von der Größe der Belastungen bzw. der Endquerschnitte* wurde bei nahezu sämtlichen Hauptversuchen die *gleiche Belastung* angewendet, womit vor allem eine Ausschaltung der oben berührten Abhängigkeit der plastischen Dehnungen von der Belastung gegeben war. Die Belastung wurde so gering gewählt (72 g), daß die *Ausgangsspannung* mit Sicherheit *unterhalb der Trockenstreckgrenze* sämtlicher geprüfter Kristallarten lag und ein tunlichst schonender Belastungsanstieg in den unter Ablösung stehenden Kristallteilen gewährleistet war. Zur Vermeidung eines möglichen Einflusses von Bearbeitungsverfestigung wurden ausschließlich *unbearbeitete Stäbchen* von angenähert quadratischem Querschnitt benutzt, die aus dem gleichen Kristallstück herausgespalten waren. Die Zerreißversuche blieben dadurch auf Zugrichtungen senkrecht zur Würfelebene beschränkt. Um den Einfluß individueller Verschiedenheiten kennen zu lernen, wurde eine Anzahl verschiedener Kristallarten natürlicher Entstehung mit gut bekannter Trockenfestigkeit geprüft, ferner aus dem Schmelzfluß erhaltene synthetische Kristalle aus reinstem Kahlbaummaterial von NaCl und KCl.

Die untersuchten Spaltstäbchen wurden zentriert in Fassungen gekittet, die untere Fassung mittels eines Stahlspitzengelenkes am Boden des Ablösungsgefäßes festgehalten, die obere Fassung an einem Hebelarm frei drehbar aufgehängt, der die gewählte Belastung übertrug. Zur Ablösung wurde destilliertes Wasser benutzt. Der nach oben ausgeübte Zug hob die obere Hälfte des Kristalls nach dem Zerreißen selbsttätig aus dem Wasser, wodurch bei sofortiger Trocknung mit Alkohol eine nachträgliche Verkleinerung des Reißquerschnitts auszuschließen war**. Der zweite

* Dieser Punkt wurde seither von Herrn G. Sperling genauer untersucht, worüber in Bälde an dieser Stelle berichtet werden wird.

** Bei einer linearen Auflösungsgeschwindigkeit des Steinsalzes in Zimmertemperatur von etwa 0,003 mm/sec (vgl. Tabelle 6) und Berücksichtigung des Randeinflusses liegt die Abnahme des Reißquerschnittes während der geringen Zeitdauer der Trocknung der oberen Stäbchenhälfte für die hier untersuchten Endquerschnitte (0,01 mm²) noch unterhalb der Genauigkeit der Flächen-

Hebelarm wurde so lang gewählt, daß die vor dem Zerreißen stets eintretende plastische Verlängerung des Kristalls mit einer Vergrößerung von 1 : 10 bequem verfolgbar war.

Die Größe des Endquerschnitts wurde ausschließlich an der Reißfläche des oberen Kristallstückes bestimmt und konnte bei genügender Regelmäßigkeit der Begrenzung unter dem Mikroskop mittels eines netzförmigen Okularmikrometers etwa auf 0,0002 mm² genau gemessen werden*. Der Reißquerschnitt der unteren Kristallhälfte wurde auch bei sofortiger Entleerung des Ablösungsgefäßes und raschester Trocknung meist erheblich kleiner gefunden (Fig. 1), bis zu einem Zehntel des oberen Querschnittes.

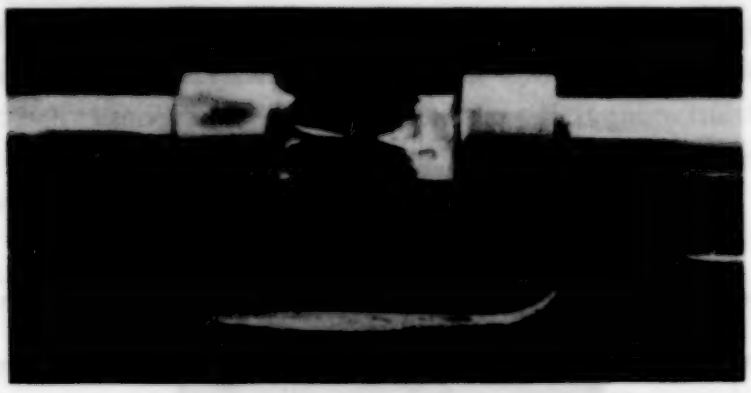


Fig. 1.
Untere und obere Hälfte eines im Bewässerungsversuch gerissenen Steinsalzstäbchens nach oberflächlicher Trocknung.

Würde man ihn einer Berechnung der Zerreißspannungen zugrunde legen, dann ergäben sich Zahlen, die dem von Joffé angegebenen extremen Einzelwert (§ 1) naheliegen. Die unverfälschten Reißquerschnitte ergaben sich gerade von der Größenordnung (0,01 mm²), bei der jener Joffésche Einzelwert aufgetreten sein soll; sie lieferten daher mehr als zehnmal kleinere Endfestigkeiten. Die erzielten Endfestigkeiten waren andererseits meist merklich größer als die von Schmid und Vaupel gefundenen Zahlen, was wohl mit der Auswahl und Behandlung des Kristallmaterials zusammenhängt.

Die wenigen Versuche mit verschieden großen Belastungen ergaben in Übereinstimmung mit der Erwartung keinerlei Anzeichen für eine sichere

messung, wie auch durch besondere Kontrollversuche bestätigt worden ist. Die Berandung der ausgemessenen Endquerschnitte blieb demgemäß scharfkantig.

* Vgl. Anm. ** auf S. 598.

Beeinflussung der Endfestigkeit. Da die Ablösung der Kristalle in unbewegter Flüssigkeit vor sich ging, wurde der Einfluß der Länge des benetzten Kristallteiles genauer verfolgt. Die Größe der Endquerschnitte erwies sich davon unabhängig, wie zu erwarten stand, nachdem die Ablösungsbedingungen in der Zone der engsten Einschnürung — dem Niveau des Flüssigkeitsspiegels — von der Länge des benetzten Stückes unabhängig sind. Die mehr oder minder große Schlankheit des Kegels der unteren Stäbchenhälfte war dagegen im allgemeinen von Einfluß auf die Größe der beobachteten plastischen Längenzunahmen: je größer die benetzte Länge, desto größer die plastische Verlängerung. Wegen der Inhomogenität der Verformung, insbesondere der Tatsache, daß nur die schlankeren Teile des abgelösten Stäbchens plastisch fließen, schien die Angabe plastischer Dehnungen (= Verlängerungen dividiert durch benetzte Längen) zu wenig

Fig. 2.
Obere Hälfte eines bei mehrmaliger ruckweiser Senkung des Wasserspiegels abgelösten Steinsalz-Würfelspaltstäbchens.

sinnvoll; es werden daher im folgenden nur die mittleren plastischen Verlängerungen für übereinstimmende benetzte Längen (2 bis 4 mm) angeführt.

Oberhalb des Flüssigkeitsspiegels stieg die Benetzung der Spaltstäbchen längs der Spaltebenen höher als an den Kanten. Die damit verbundene Ablösung blieb daher an den Kanten gegenüber den Flächen deutlich zurück; als Beleg dafür ist in Fig. 2 die obere Hälfte eines Stäbchens abgebildet, während dessen Ablösung eine mehrmalige Senkung des Wasserspiegels vorgenommen wurde. Bei Stäbchen mit rechteckigen Querschnitten wurde öfters die Auslösung eines „Fensters" beobachtet, die an der Wasseroberfläche begann und dann nach oben fortschritt; die Fensterbildung dürfte wohl als Anzeichen für ein mehr oder minder ungleichmäßiges Eindringen des Wassers in den Kristall anzusehen sein. Im gleichen Sinne spricht die Wahrnehmung, daß die plastischen Verlängerungen von genau

unter den gleichen Bedingungen abgelösten Kristallen gelegentlich ziemlich beträchtliche Verschiedenheiten aufweisen.

§ 4. Reproduzierbarkeit der Endquerschnitte. Einfluß des Ausgangsquerschnitts. Aus der Gesamtheit der Bewässerungsversuche an Steinsalzstäbchen von übereinstimmender Herkunft wurden jene (wenigen) Versuche ausgeschieden, bei denen die Reißfläche nicht mit dem engsten Querschnitt zusammenfiel, oder durch allzu unregelmäßige Begrenzung, Biegung des Stäbchenendes usw. Unsicherheiten für die genaue Bestimmung ihres Flächeninhaltes gegeben waren. *Die einwandfrei gemessenen Reißquerschnitte zeigten* in allen Fällen *eine bei ihren Kleinstwerten gelegene Häufungsstelle*; vereinzelte, merklich abweichende größere Endquerschnitte konnten daher auf statistischem Wege objektiv als Produkte vorzeitigen Reißens von fehlerhaftem Kristallmaterial erkannt und ausgesondert werden. Die statistisch homogenen Zahlenwerte der Reißquerschnitte besaßen eine sehr *bemerkenswerte Konstanz* und erwiesen sich innerhalb weiter Grenzen *unabhängig von der Größe der Ausgangsquerschnitte.*

Tabelle 3.

Zugversuche an bewässerten Würfelspaltstäbchen von „Kaliforschungs-Salz" Nr. 7 senkrecht zur Würfelebene bei Zimmertemperatur.

Anzahl der gemittelten Versuche	Querschnitt in qmm		Last	Endfestigkeit Z_w^*	Plastische Verlängerung	Ablösungsgrad = Endquerschnitt in % des Anfangsquerschnitts
	zu Beginn	am Ende (Reißfläche)	g	g/mm²	mm	
6	71 — 57	0,0137 ± 10%	90	6605 ± 630	0,2	0,02 — 0,025
9	22 — 3	0,0104 ± 6,6%	72	6930 ± 460	0,4	0,08 — 0,45
3	1,34—1,26	0,00767 ± 2%	72	9400 ± 180	0,8	0,57 — 0,61

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse an einem von der Kaliforschungsanstalt in Berlin gestifteten Steinsalz unbekannten Fundortes („Kaliforschungssalz" Nr. 7), dessen Streckgrenze im trockenen Zustand $S_t^* = 250$ g/mm² ± 2% ist und dessen Trockenzugfestigkeit $Z_t^* = 300$ g/mm² ± 2,5% beträgt. Die Länge des benetzten Teiles der Kristalle wurde zwischen 1,4 und 5,75 mm verändert, ohne jeden erkennbaren Einfluß auf den Endquerschnitt. Man sieht, daß die Endquerschnitte recht gut definiert sind. Nimmt man an, daß das Zerreißen der Stäbchen mit den Ausgangsquerschnitten zwischen 71 und 57 mm² bei der gleichen mittleren Zugspannung erfolgt wie bei den Ausgangsquerschnitten zwischen 3 und 22 mm², dann errechnet sich bei den ersteren für die gleiche Belastung (72 g) wie bei den letzteren ein mittlerer Endquerschnitt von 0,0110 mm², was mit dem Mittelwert 0,0104 ± 6,6% für die Gruppe der dünneren Stäbchen trefflich

übereinstimmt. Für Ausgangsquerschnitte zwischen 3 und 71 mm² ist danach der Endquerschnitt der abgelösten Stäbchen als unabhängig vom Ausgangsquerschnitt anzusehen, ebenso auch von der Wahl einer Belastung zwischen 72 und 90 g; die mittlere Endfestigkeit Z_w^* beträgt 6800 g/mm² ± 8%.

Schmid und Vaupel haben bei ihren Versuchen (§ 2) nur Stäbchen mit Ausgangsquerschnitten von 7,1 oder 19,6 mm² benutzt (vgl. Tabelle 1) und darzutun versucht, daß die Endfestigkeiten durch den jeweiligen Ablösungsgrad, d. h. die Größe des Verhältnisses von Endquerschnitt zu Ausgangsquerschnitt, bestimmt werden. Nach der letzten Spalte der Tabelle 3 kommt diesem Verhältnis für die Darstellung der Versuchsergebnisse jedenfalls innerhalb ziemlich weiter Grenzen (0,02 bis 0,45%) keine Bedeutung zu; im Bereich der genügend ausführlich geprüften Versuchsparameter sind für die Endfestigkeit *Last und Endquerschnitt allein maßgebend, Ausgangsquerschnitt, Ausgangsspannung und Ablösungsgrad dagegen einflußlos.*

Eine Besonderheit zeigten Stäbchen mit Ausgangsquerschnitten um 1 mm², an denen wegen der Schwierigkeit der Herstellung nur drei Versuche gelungen sind. Die Endquerschnitte ergaben sich wesentlich *kleiner* als bei sämtlichen dickeren Stäbchen mit gleicher Belastung und stimmen miteinander so nahe überein, daß der Unterschied notwendig als reell anzusehen ist. Ob hier eine unbewußte Auswahl des vollkommensten Materials durch die Herstellung oder ein selbständiger Einfluß der Größe des Ausgangsquerschnitts (etwa bezüglich der Eindringungstiefe der Bewässerung) vorliegt, blieb unentschieden.

Die gefundenen plastischen Verlängerungen sind in der vorletzten Spalte der Tabelle 3 angegeben; sie nehmen mit steigendem Anfangsquerschnitt ab. Da die Belastungsunterschiede (72 und 90 g) nur geringfügig sind und eine Belastungszunahme im Gebiet konstanter Endfestigkeit unter sonst gleichen Bedingungen voraussichtlich eine Zunahme der plastischen Verlängerungen bewirkt (§ 2), muß man hier auf das Bestehen einer Abnahme der plastischen Verlängerungen mit zunehmendem Ausgangsquerschnitt schließen. Eine derartige Abnahme ist in den Einzelwerten angedeutet und war nach dem Einfluß der Größe des Anfangsquerschnitts auf das Ablösungsprofil der Kristallstäbchen auch vorauszusehen†. Der an den dünnsten Stäbchen erhaltenen hohen Endfestigkeit entsprechen besonders hohe plastische Verlängerungen; hier scheint also die an zylindrischen Stäbchen gewohnte gleichsinnige Zunahme von plastischer Dehnung und Reißverfestigung vorzuliegen.

† Siehe Anmerkung † auf S. 596.

Sehr ähnliche Ergebnisse wie das Kaliforschungssalz lieferten synthetische Na Cl-Schmelzflußkristalle („*S*") mit einer Trockenstreckgrenze S_t^* von etwa 270 g/mm² und einer Trockenfestigkeit $Z_t^* = 340$ g/mm² (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Zugfestigkeit bewässerter Würfelspaltstäbchen senkrecht zur Würfelebene von Na Cl-*Schmelzflußkristallen.*

Anzahl der gemittelten Versuche	Querschnitt in qmm		Last	Endfestigkeit Z_w^*	Plastische Verlängerung
	zu Beginn	am Ende (Reißfläche)	g	g/mm²	mm
8	9,6 — 3,3	0,0118 ± 9 %	72	6140 ± 530	0,45
3	1,34 — 0,77	0,0084 ± 4 %	72	8590 ± 330	0,7

§ 5. Einfluß des Kristallmaterials. Die Gesamtheit aller mit einer Belastung von 72 g erhaltenen mittleren Endfestigkeiten Z_w^* ist in Tabelle 5 wiedergegeben, ebenso die mittleren plastischen Verlängerungen Δl_w für benetzte Längen von 2 bis 4 mm†. Die Streckgrenze S_t^* und Zerreißfestigkeit Z_t^* der untersuchten Kristallarten im Trockenversuch wurden, soweit sie bereits bestimmt waren, den Ergebnissen von Blank entlehnt, woher auch die Bezeichnung der verschiedenen Kristallarten übernommen ist††.

Man sieht zunächst allgemein, daß die im Bewässerungsversuch erzielten *Endfestigkeiten und plastischen Verlängerungen von der individuellen Beschaffenheit des Kristallmaterials abhängen.* Bei den vier genauer untersuchten Steinsalzarten Nr. 7, *S*, 11 und 12, deren Verhalten im Trockenversuch als normal zu bezeichnen ist, ergibt sich *die Endfestigkeit desto größer, je kleiner die Trockenfestigkeit.* Das im trockenen Zustand abnormal spröde Salz Nr. 12 A verhält sich im bewässerten Zustand nicht sehr viel besser und liefert ähnlich niedrige Endfestigkeiten, wie sie mitunter auch bei Schmid und Vaupel auftraten. Durch sechsstündiges Tempern von Nr. 12 A bei 600° C ergab sich Nr. 12 B, woran zwei Stichproben hohe

† Die entsprechenden, etwas abweichenden Angaben im Dresdner Gauvereinsvortrag von A. Smekal (Tabelle 4, daselbst), sind Mittelwerte über alle beobachteten Δl_w-Werte. Da bei benetzten Längen unterhalb 2 mm, infolge des merklich veränderten Ablösungsprofils, eine deutliche Verkürzung der plastischen Längenzunahmen eintritt, wurde hier vorgezogen, nur über die Ergebnisse bei benetzten Längen zwischen 2 und 4 mm zu mitteln, um so eine strengere Vergleichbarkeit der Daten zu erzielen. Die in § 4 besprochene Abnahme der plastischen Verlängerungen bei größeren Ausgangsquerschnitten beeinflußt diese Mittelwerte nicht, weil der Tabelle 5 ausschließlich Versuche an Stäbchen mit Ausgangsquerschnitten ≤ 12 mm² zugrunde liegen.

†† F. Blank, a. a. O.

Tabelle 5.

Kohäsionseigenschaften trockener und bewässerter Würfelspaltstäbchen von Salzkristallen verschiedener Herkunft bei Zimmertemperatur. Zugrichtung senkrecht zur Würfel-Reißebene. Belastung 72 g.

Nr.	Herkunft	Kohäsion im Trockenversuch			Kohäsion im Bewässerungsversuch			
		Ausgangsquerschnitte beliebig			Ausgangsquerschnitte kleiner als 2 mm²		zwischen 2 u. 12 mm²	
		s_t^* g/mm²	z_t^* g/mm²	$\frac{z_t^* - s_t^*}{s_t^*}$	z_w^* g/mm²	Δl_w mm	z_w^* g/mm²	Δl_w mm
	Na Cl:							
7	Kaliforschung	250	300	0,2	9400	0,8	6930	0,4
S	Schmelzfluß .	270	340	0,27	8590	0,7	6140	0,45
11	Bachmut . . .	500	580	0,16	—	—	6210	0,25
12	Vienenburg .	~ 1720	1720	0,0	5720	0,1	—	—
12A	Vienenburg .	—	~ 700	—	2390	0	2460	0,02
12B	Vienenburg .	—	~ 320	—	—	—	~ 9000	~ 0,5
12C	Vienenburg .	—	~ 600	—	—	—	~ 7000	~ 0,3
	K Cl:							
S	Schmelzfluß .	—	360	—	~ 7400	~ 0,5	6430	0,4

Plastizität und Endfestigkeit aufwiesen. Hier ist demnach auch die Wärmevergangenheit von Einfluß auf das Verhalten im Bewässerungsversuch. Die Stäbchen von Nr. 12C besaßen eine unbekannte Vorgeschichte und dürften gleichfalls eine Temperung erfahren haben.

Wie besonders klar bei den Stäbchen mit kleinen Ausgangsquerschnitten zu sehen ist, *sind die Endfestigkeiten desto größer, je größer die plastischen Verlängerungen.* Zur Beurteilung der Plastizität im unbewässerten Zustand ist der Quotient: Trockenzugfestigkeit minus Trockenstreckgrenze dividiert durch Trockenstreckgrenze, in der Tabelle 5 als Plastizitätsmaß angegeben; die Reihenfolge der Salze in bezug auf ihre Trockenplastizität stimmt praktisch mit jener der plastischen Verlängerungen im Bewässerungsversuch überein. *Eine Steinsalzart verformt sich im bewässerten Zustand desto stärker, je größer ihre Plastizität im unbewässerten Zustand.* Die Plastizitätsunterschiede der Steinsalzarten im Trockenversuch beruhen nach Ausweis systematischer Temperversuche † größtenteils auf mechanischer Vorverformung (durch den Gebirgsdruck der ursprünglichen Lagerstätte, Nr. 7, 11, 12, oder durch Abkühlungsspannungen, Nr. S), teilweise auch auf Verunreinigungswirkungen (Nr. S, 12); die ihnen entsprechenden örtlichen Orientierungsstörungen des Kristallbaues hemmen somit auch die Plastizität des bewässerten Kristalls. Blockierungserscheinungen dieser

† F. Blank, a. a. O.

Art sowie die gleichsinnige Veränderung von Endfestigkeit und plastischer Verlängerung kennzeichnen die Endfestigkeit des Bewässerungsversuchs als ein Ergebnis *mechanischer Reißverfestigung*.

Der zeitliche Verlauf der plastischen Dehnungen konnte mit der benutzten Versuchseinrichtung nur verhältnismäßig roh erfaßt werden; der *Beginn der plastischen Dehnung* war für Verlängerungen von etwa 0,02 mm erkennbar und dürfte sich erst bei Anwendung einer stärkeren Vergrößerung der Längenänderungen auf optischem Wege genügend sicher bestimmen lassen. Um jene Spannung S_w zu ermitteln, bei der die erste *wahrgenommene* plastische Verlängerung auftritt, wurde aus der Gesamtdauer t_2 des Bewässerungsversuchs zunächst die lineare Ablösungsgeschwindigkeit v des Kristallmaterials für den engsten Stäbchenquerschnitt (§ 2) berechnet; die gemessene Zeitdauer $t_2 - t_1$ der plastischen Dehnungsvorgänge (§ 2) und der Endquerschnitt ergeben hieraus die Größe des engsten Querschnitts beim Dehnungsbeginn t_1 und mittels der unveränderlichen Belastung des Stäbchens schließlich die Spannung S_w selbst. Die so erhaltenen Daten sind in der Tabelle 6 angegeben und den Endfestigkeiten Z_w^*, den Trockenstreckgrenzen S_t^* (für Verlängerungen von einigen 10^{-4} mm), sowie den Trockenzugfestigkeiten Z_t^* gegenübergestellt.

Tabelle 6.

Beginn der plastischen Dehnung bewässerter und trockener Würfelspaltstäbchen von Salzkristallen verschiedener Herkunft bei Zimmertemperatur. Zugrichtung senkrecht zur WürfelReißebene. Belastung 72 g.

Nr.	Herkunft	Bewässerungsversuche						Trockenversuche	
		v	$t_2 - t_1$	Endquerschnitt	Z_w^*	S_w in g/mm² ($\Delta l_w \sim 0{,}02$ mm)		S_t^* in g/mm² ($\Delta l \sim 10^{-4}$ mm)	Z_t^*
		mm/sec	sec	mm²	g/mm²	Mittelwert	Kleinstwert		g/mm²
	Na Cl:								
7	Kaliförschung .	0,0034	46	0,0104 ± 6,6%	6930	400	300	250	300
S	Schmelzfluß . .	0,0031	36	0,0118 ± 9 %	6140	600	550	270	340
11	Bachmut . . .	0,0033	23	0,0116 ± 7 %	6210	1000	900	500	580
12	Vienenburg . .	0,0038	10	0,0126 ± 12 %	5720	2100	1800	~ 1720	1720
12 B	Vienenburg . .	0,0034	~ 60	~0,008	~ 9000	~ 290	225	—	~ 320
12 C	Vienenburg . .	0,0036	~ 23	~0,01	~ 7000	~ 1000	700	—	~ 600
	K Cl:								
S	Schmelzfluß . .	0,0044	38	0,0112 ± 3 %	6430	380	270	—	360

Die Fließspannungen S_w der bewässerten Kristalle zeigen denselben Gang wie die Trockenstreckgrenzen und Trockenfestigkeiten, verlaufen also entgegengesetzt wie die Bewässerungsendfestigkeiten. Die noch un-

bekannten *Streckgrenzen* S_w^* ($< S_w$) *der Kristalle im Bewässerungsversuch* dürften somit *durch die individuelle Lage der Trockenstreckgrenzen bestimmt* sein — ja vielleicht sogar mit den letzteren zusammenfallen (vgl. § 2), nachdem die Kleinstwerte der S_w zwar gelegentlich die Trockenfestigkeiten unterschreiten, nirgends aber unter die Trockenstreckgrenzen herabsinken.

Die mittlere lineare Ablösungsgeschwindigkeit der Stäbchenflächen *im Niveau des ruhenden Wasserspiegels* bei Zimmertemperatur ist für die natürlichen Kristalle Nr. 7 und 11 von der gleichen Größe wie bei den Zylinderstäbchen des von Schmid und Vaupel benutzten Kristallmaterials (0,20 mm/min); sie ist deutlich kleiner bei den noch reineren Schmelzflußkristallen und am größten bei dem unreinsten Salz aus Vienenburg. In Übereinstimmung mit besonderen früheren Versuchen an unbelastet abgelöstem, unverformtem, sowie trocken oder bewässert plastiziertem Steinsalzmaterial† tritt ein etwaiger Einfluß der Verformung auf die Lösungsgeschwindigkeit jedenfalls völlig zurück gegen den Einfluß der chemischen Verunreinigungen. Bemerkenswert ist die um mehr als 30% größere Lösungsgeschwindigkeit des synthetischen KCl, das in allen sonstigen Belangen mit den NaCl-Kristallen weitgehend übereinstimmt. Die plastizitätsfördernde Wirkung des Lösungsmittels ist demnach nicht auf Steinsalz allein beschränkt.

§ 6. Diskussion der Ergebnisse. Mit der statischen Theorie der Festigkeitszunahme im Bewässerungsversuch (Joffé, vgl. § 1, A) sind die Ergebnisse von Tabelle 3 und 5 unvereinbar, auch wenn es erlaubt wäre, die beobachteten Plastizitätserscheinungen unberücksichtigt zu lassen. Sollen Oberflächenrisse als alleinige Ursache für die Unterschreitung der Idealgitterfestigkeit in Betracht kommen, dann wäre zu erwarten, daß die Festigkeitszunahme nur durch die jeweilige Dicke der abgelösten Oberflächenschicht bestimmt wird und mit dieser ansteigt, bis die Idealgitterfestigkeit erreicht ist. Die innerhalb weiter Grenzen gefundene Unabhängig-

† H. Deipenwisch, Staatsexamensarbeit Halle 1930. Die älteren Versuche von F. Rinne und R. Höltje, Zentralbl. f. Min. (A) 1926, S. 49, hatten eine derartige Klärung noch nicht erbracht. Im Gegensatz zur oben besprochenen *linearen Ablösungsgeschwindigkeit im Niveau des ruhenden Wasserspiegels* hat Deipenwisch allerdings die *lineare Ablösungsgeschwindigkeit im durchbewegten Flüssigkeitsinnern* bestimmt; die letztere ist bekanntlich kleiner als die erstere. Deipenwisch fand z. B. am Bachmuter Salz Nr. 11 für die Lösungsgeschwindigkeit im Flüssigkeitsinnern 0,00244 mm/sec, wogegen die Lösungsgeschwindigkeit dieses Salzes in der Flüssigkeitsoberfläche nach Tabelle 6 0,0033 mm/sec beträgt. Die kleinste von Deipenwisch erhaltene Lösungsgeschwindigkeit im Flüssigkeitsinnern wurde an Steinsalz von Wieliczka mit 0,00215 mm/sec bestimmt.

keit der Endfestigkeit vom Anfangsquerschnitt widerlegt dies aber in Verbindung mit der Tatsache, daß auch die höchsten dieser Endfestigkeiten mindestens 30mal kleiner als die gittertheoretische Zerreißfestigkeit sind*. Die Oberflächenspalten eines Stäbchens mit einem quadratischen Querschnitt von 8 mm Seitenlänge (vgl. Tabelle 3) müßten von allen Seiten aus mindestens 3,95 mm tief eindringen, um davon Rechenschaft abzulegen, daß nach einer Ablösung auf einen Endquerschnitt von 0,0137 mm^2 erst $^1/_{30}$ der Idealgitterfestigkeit erreicht ist; es liegt auf der Hand, daß der trockene Kristall *so* tiefe Spalten nicht besitzen kann. Aber selbst der Ausweg, daß die Spalten anfänglich viel seichter wären und bei zunehmender Ablösung infolge der wachsenden Querschnittsbelastung immer mehr aufklaffen und so an Tiefe dauernd zunehmen würden, ist undurchführbar. In jedem Falle müßte die Steinsalzart mit der geringsten Trockenfestigkeit, d. h. mit den tiefsten Oberflächenrissen, auch die geringste Bewässerungsfestigkeit annehmen, während gerade das Gegenteil hiervon beobachtet ist. Die Erscheinung der niedrigen technischen Kristallfestigkeit kann also nicht grundsätzlich durch Oberflächenstörungen des Kristallbaues bedingt sein; wenn sie überhaupt mit Kristallbaufehlern zusammenhängt, so müssen diese in räumlich einigermaßen gleichförmiger Verteilung wirksam sein (§ 1, C).

Der Grundgedanke, daß die Betätigung der Bewässerungsplastizität mit einer *mechanischen Reißverfestigung* des *wasserhaltigen* Kristalls verbunden sei (Smekal, vgl. § 1, C; § 2) wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Versuche durchwegs gestützt. Ein genaueres Bild von der Wirkungsweise des Lösungsmittels im Kristallinnern kann indes noch nicht gegeben werden. Die hier gefundene Abhängigkeit der Bewässerungsplastizität von dem Verfestigungszustand des unbewässerten Kristallmaterials dürfte aber eine künftige Klärung dieser Fragen möglich machen. In Verbindung damit fällt auf, daß die Endfestigkeiten der verschiedenen „normalen" Kristallarten für nicht allzu kleine Stäbchenquerschnitte merklich geringere Verschiedenheiten aufweisen als die entsprechenden Trockenfestigkeiten. Eine ähnliche *dauernde* Verringerung der Festigkeitsunterschiede von unbewässertem Kristallmaterial ist bekanntlich durch geeignete Wärmebehandlung möglich, wobei aber im Gegensatz zum Bewässerungsversuch eine allgemeine Festigkeitsabnahme zu verzeichnen ist.

* Das hier untersuchte sehr reine Salz Nr. 11 stammt übrigens vom gleichen Fundort Bachmut (Rußland) wie das von Joffé benutzte Kristallmaterial, an dem der vereinzelte, in § 1 erwähnte Extremwert von der Größenordnung der Idealgitterfestigkeit aufgetreten sein soll.

Es wird daher von besonderem Interesse sein, festzustellen, ob Bewässerung allein oder die Bewässerungsverfestigung primäre Verfestigungsunterschiede zweier Kristallarten auszulöschen vermögen oder ob diese nach Trocknung bzw. nach dem zeitlichen Abfall der hohen Endfestigkeiten noch fortbestehen*.

Für die Auffassung der Bewässerungsfestigkeiten als Reißverfestigungen spricht außer den Versuchsergebnissen (§ 5) und der grundsätzlichen theoretischen Sachlage (§ 2) schließlich auch noch, daß ihre Größenordnung mit den an trockenem Steinsalz bei hohen Temperaturen gefundenen Verfestigungen (~ 5000 g/mm^2) durchaus übereinstimmt. Überdies haben neuere Untersuchungen an Metalleinkristallen normale Verfestigungen geliefert, welche die Bewässerungsverfestigung des Steinsalzes zum Teil noch erheblich übertreffen. Nach Tabelle 5 ist für das Salz Nr. 7 eine maximale Reißverfestigung auf das 31fache seiner Trockenfestigkeit erhalten worden, seine Schubverfestigung beträgt das 38fache; demgegenüber haben Sachs und Weerts an Cu eine Schubverfestigung auf das 70fache, an Ag sogar auf das 90fache festgestellt**. Das Ausmaß der Bewässerungsverfestigungen des Steinsalzes ist demnach keinesfalls ein ungewöhnliches; die Tragweite der Bewässerungsversuche ist vielmehr in dem Umstand zu erblicken, daß *der Verformungsmechanismus durch das Eindringen des Wassers in den Kristall bei Zimmertemperatur zu ähnlichen Leistungen befähigt wird, wie sie am unbeeinflußten Kristall sonst nur in Hochtemperatur gefunden werden.*

§ 7. Zusammenfassung. Aus der Übereinstimmung der Festigkeitseigenschaften von unbelastet und belastet abgelösten Steinsalzkristallen folgt, daß die hohe beim Bewässerungsversuch auftretende Zugfestigkeit grundsätzlich als Ergebnis einer Reißverfestigung des wasserhaltigen Kristalls aufzufassen ist. Die angestellten Versuche zeigten, daß die mit kleinen Belastungen erhaltenen Endquerschnitte bzw. Endzugfestigkeiten recht gut reproduzierbar sind. Die Endfestigkeit ist hierbei weitgehend unabhängig vom Ausgangsquerschnitt, der Ausgangsspannung und dem Ablösungsgrad des Kristalls; sie wird allein durch Gesamtbelastung und Endquerschnitt bestimmt und ergibt sich desto höher, je niedriger die Trockenfestigkeit und je größer die Trockenplastizität des benutzten Kristallmaterials. Der Beginn merklicher plastischer Dehnungen liegt bei Spannungen von der Größenordnung der individuellen Trockenstreckgrenzen der verschiedenen Steinsalzarten. Bei zunehmenden Belastungen,

* Versuche dieser Art sind im hiesigen Institut bereits begonnen worden.
** G. Sachs u. J. Weerts, ZS. f. Phys. **62**, 374, 1930.

abnehmenden Ausgangsquerschnitten und Vergrößerung der benetzten Länge des Kristalls steigen die plastischen Verlängerungen der Stäbchen infolge ihrer ungleichmäßigen Ablösung an; werden alle diese Parameter unverändert gelassen, dann nehmen Endfestigkeit und plastische Verlängerungen wie im Falle einer gewöhnlichen Reißverfestigung gleichsinnig zu. Die im Bewässerungsversuch erzielten maximalen Reiß- und Schubverfestigungen gehen bis zum 30- bzw. 40fachen der Kohäsionsgrenzen im Trockenversuch und stimmen größenordnungsmäßig überein mit den Verfestigungen trockener Steinsalzkristalle bei hohen Temperaturen.

KCl-Kristalle verhalten sich beim Bewässerungsversuch in allen Einzelheiten wie NaCl-Kristalle.

Die vorliegende Arbeit wurde von Herrn Prof. A. Smekal angeregt. Seine Unterstützung ist mir insbesondere auch bei der kritischen Auswertung der Beobachtungsergebnisse in weitgehendem Maße zuteil geworden. Die Herstellung der Schmelzflußkristalle erfolgte mittels einer Versuchseinrichtung, die das Institut der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verdankt.

Halle a. d. S., Institut für theoretische Physik, Februar 1931.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Bandenspektren der Erdalkalihalogene.

Von **K. Hedfeld** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931.)

Die im sichtbaren Spektralbereich liegenden Bandenspektren von $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$ und CaJ_2 werden im Lichtbogen wie auch in der Acetylen-Sauerstoffflamme photographiert. Die in fast allen untersuchten Bandensystemen gemessene Isotopieaufspaltung der Oszillationsenergie sichert neben den ermittelten Kernfrequenzen und Dublettaufspaltungen die Zweiatomigkeit der untersuchten Moleküle und die richtige Einordnung der Kanten in Niveauschemata. Ein Vergleich der hier beschriebenen Bandensysteme mit den bereits von Olmsted gefundenen kurzwelligen läßt den Schluß zu, daß die langwelligen und kurzwelligen Banden eine $^2\pi$-Termkombination als gemeinsamen Endzustand haben, während als angeregte Zustände wahrscheinlich $^2\Sigma_i^?$-Terme in Frage kommen. Ferner zeigt ein Vergleich der Bogen- und Flammenspektren, daß die Temperatur der Acetylenflamme für die Anregung dieser Banden bedeutend günstiger ist als die höhere Bogentemperatur.

Die im Bogen der Effektkohlen auftretenden Banden gehören vornehmlich den Erdalkalifluoridverbindungen an. Diese sehr intensiven und bis zu 40 meßbare Kanten zeigenden Spektren sind schon von mehreren Beobachtern mit großer Dispersion untersucht worden und Johnson* hat bereits eine sehr sorgfältige Messung und Analyse dieser Banden veröffentlicht.

Die Bandenspektren der übrigen Erdalkalihalogene, insbesondere diejenigen der Brom- und Jodverbindungen sind wegen der leichten Dissoziierbarkeit ihrer Moleküle in der hohen Temperatur des Bogens sehr unbeständig, so daß sie darin nur sehr schwach oder bei sehr langen Belichtungszeiten so stark durch die Spektren anderer Substanzen überlagert erhalten werden, daß man die Aufnahmen nur schwer auswerten kann.

In der niedrigeren Temperatur der verschiedenen Flammen lassen sich diese Banden sowohl intensiver als auch bedeutend reiner erzeugen. Jedoch reicht auch das Flammenspektrum dieser Verbindungen bei weitem nicht an die Intensität und den Kantenreichtum der Fluoridspektren heran. Aus diesen Gründen ist es wohl erklärlich, daß die Banden der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen bisher noch sehr wenig analysiert werden konnten.

Abgesehen von einigen unbedeutenden älteren Arbeiten, ist hier besonders die Arbeit „Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen“

* R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 189–200, 1929.

von Ch. M. Olmsted* zu erwähnen. In dieser Arbeit, die ich später noch oft zitieren werde, ist auch die über ältere Untersuchungen dieser Spektren vorhandene Literatur angegeben.

Olmsted hat 1906 im hiesigen Physikalischen Institut die verschiedenen Bandensysteme sämtlicher Erdalkalihalogenverbindungen vom Gelb bis ins Ultraviolett untersucht und, soweit es ihm möglich war, auch analysiert.

In seinen Tabellen fehlen also noch die roten Spektren der Calcium- und Strontiumhalogene, die zum Teil später von verschiedenen Autoren mit großen Gittern untersucht wurden, worauf ich bei der Beschreibung und Analyse der einzelnen Spektren zurückkommen werde.

In neuester Zeit haben Walters und Barratt** die Bandenspektren aller Erdalkalihalogene mit einem Hilgerspektrographen in Absorption untersucht, doch auch diese Autoren konnten wegen der geringen Dispersion ihrer Aufnahmen nur sehr wenig neues Material für eine Analyse dieser Banden bringen, so daß man bis jetzt noch keine sichere Einordnung der langwelligen Bandensysteme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen vornehmen konnte.

Zunächst habe ich versucht, die verschiedenen charakteristischen Spektren aller Erdalkalihalogene im sichtbaren Spektralgebiet mittels des elektrischen Bogens zwischen selbstgefüllten Effektkohlen am 3,5 m-Konkavgitter (5,5 Å pro Millimeter) zu photographieren und bekam so gute Aufnahmen von den Fluoridverbindungen, die ich jedoch hier nicht näher beschreiben will, weil ich diese bereits gut untersuchten Spektren nur zum Vergleich heranziehen möchte.

Außer den Fluoridspektren lieferte der Bogen noch intensive Erdalkalichloridbanden, dagegen waren die Bogenspektren der Bromverbindungen schon bedeutend schwieriger zu bekommen und die der Jodide fast überhaupt nicht. Von allen diesen Aufnahmen habe ich jedoch nur diejenigen von Ca Cl, Ca Br, Sr Cl, Sr Br, Ba Cl und Ba Br bei der späteren Ausmessung und Analyse verwenden können, weil die anderen entweder zu schwache oder zu stark überlagerte Banden zeigten.

Nach diesen ersten Versuchen benutzte ich dann eine kleine Schweißflamme (Acetylen + Sauerstoff) als Lichtquelle und erhielt damit schöne Aufnahmen von Ca Cl, Ca Br, Ca J, Sr Cl, Sr Br, Ba Cl und Ba Br.

Das Spektrum zweiter Ordnung wurde bei denjenigen Aufnahmen, wo es hätte stören können, durch eine in den Strahlengang gestellte, etwa 1 cm dicke Glasscheibe ausgeblendet.

* Ch. M. Olmsted, Dissertation Bonn 1906. ZS. f. wiss. Phot. **7**, 300, 1906.
** O. H. Walters u. S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 120, 1928.

Die Belichtungszeit war ungefähr dieselbe wie bei Benutzung des Bogens. Sie betrug bei allen Aufnahmen etwa 40 Minuten, sowohl für die im roten Spektralbereich benutzten Ilford Panchromatic Plates als auch für die im Grünen verwandten Colorplatten der Firma Westendorp & Wehner.

Die Salze wurden pulverisiert, in Streifen von Filtrierpapier eingerollt und etwa 1 cm oberhalb der Brenneröffnung durch langsames Nachschieben beständig in die fast farblose Flamme gehalten.

Die Bandenköpfe sind relativ zu Eisennormalen in der üblichen Weise gemessen worden.

Die Meßgenauigkeit schwankt nach meiner Schätzung zwischen 0,01 und 0,1 Å, bei sehr schwachen, diffusen und überlagerten Banden wird sie jedoch wahrscheinlich geringer sein.

Gemessen habe ich sowohl die mit dem Bogen als auch die mit der Flamme belichteten Platten und, soweit es möglich war, die Mittelwerte aus beiden Messungen angegeben, nachdem ich mich davon überzeugt hatte, daß keine Verschiebung der Banden bei den um etwa 1000^0 verschiedenen Temperaturen eingetreten war.

Wie bei den Erdalkalifluoridspektren treten auch bei den übrigen Erdalkalihalogenverbindungen die Banden zu Gruppen zusammen, in denen die einzelnen Kanten in engem Abstand aufeinanderfolgen, weil sich die Kernfrequenzen dieser Moleküle bei der Anregung nur wenig ändern. Dieser Abstand ist bei den Banden der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen noch bedeutend geringer als bei den Fluoriden. Wie ich bereits erwähnt habe, gilt dasselbe auch für die Intensität und die Anzahl der meßbaren Bandenkanten innerhalb der einzelnen Gruppen.

Die Folgen von Bandenkanten innerhalb der Serien stellen nach der Einordnung auf quantentheoretischer Grundlage Diagonalserien im Kantenschema dar, wobei die intensivste Serie stets die Hauptdiagonale ($n' - n'' = 0$) bildet. Zu beiden Seiten der Mitteldiagonale klingt die Intensität bei all diesen Systemen so schnell sprunghaft oder kontinuierlich ab, daß es mir bei keinem Spektrum gelungen ist, mehr als einige Glieder der ersten rechten und linken Nebendiagonalen zu messen.

Fast alle Bandenköpfe der untersuchten Serien zeigen außer dem noch näher zu besprechenden Isotopieeffekt noch eine sehr viel größere, bei verschiedenen Spektren 10 bis 15 Å betragende Aufspaltung, die man sich durch das Vorhandensein von P-, Q- und R-Zweigen erklären kann.

Da sich die Nullinien der Banden, für die allein das quantentheoretisch modifizierte Deslandressche Gesetz:

$$\nu = \nu_0 + (a' n' - b' n'^2) - (a'' n'' - b'' n''^2)$$

streng richtig ist, bei diesen, selbst mit den besten und größten heutigen Spektrographen nicht auflösbaren Banden, nicht messen lassen, ist man gezwungen, die Frequenzen der Kanten einzuordnen und ebenso die Größe der Kernfrequenz und der Dublettaufspaltung durch die Differenzen der Kanten anzugeben, wobei allerdings nur ein ganz unbedeutender Fehler begangen wird.

Sämtliche Erdalkalihalogene müssen nach der auf die bisherigen Erfahrungen gestützten Theorie Dublettaufspaltungen zeigen, die jedoch nach R. Mecke* bei den Fluoriden anderen Gesetzen folgen als bei den übrigen Verbindungen.

Während die Dublettaufspaltung bei den Erdalkalifluoridbanden im wesentlichen proportional dem Quadrat der effektiven Ordnungszahl des Erdalkaliatoms ist, scheint sie bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Summe der Quadrate beider effektiven Ordnungszahlen (Erdalkali + Halogen) proportional zu sein.

Diese Verschiedenheit kann man sich nach R. Mecke so erklären, daß man die von Landé für Liniendubletts gegebene Erklärung, die Aufspaltung des Elektronenterms auf Tauchbahnen des Leuchtelektrons zurückzuführen, auf die Bandenspektren sinngemäß überträgt. Bei Molekülen ist dann zu beachten, daß wir es mit zwei Kraftzentren, jedes ausgerüstet mit seinem eigenen Elektronensystem, zu tun haben, so daß die Tauchbahn sowohl durch die Elektronensysteme beider Kerne führen kann als auch nur durch eins. Demnach würde also bei den Fluoridverbindungen der letztere Fall anzunehmen sein und für die Größe der Dublettaufspaltung der übrigen Erdalkalihalogene wäre die Tauchbahn des Leuchtelektrons bis in die *L*-Schalen beider Atome verantwortlich zu machen.

Wenn wir den Träger eines Bandenspektrums feststellen wollen, so haben wir zunächst zu berücksichtigen, daß die große Empfindlichkeit der Spektralanalyse noch mit Sicherheit die geringsten Mengen einer Substanz nachweist, die mit rein chemischen Methoden nicht mehr erfaßt werden können, so daß selbst unstabile Moleküle, die im Reaktionsprozeß schnell wieder zerfallen, der spektroskopischen Analyse nicht entgehen. Ferner findet man bei den Untersuchungen der Spektren selten, daß normale Moleküle, wie sie als Endprodukt bei chemischen Reaktionen zur Verfügung stehen, für die Aussendung der charakteristischen Banden oder Linien verantwortlich zu machen sind; sondern hier handelt es sich meist um solche Moleküle, die durch Zuführung von Energie in einen angeregten Zustand

* R. Mecke, Naturw. **13**, 755, 1925.

gebracht wurden, in dem sie ganz anderen Reaktionsmöglichkeiten ausgesetzt sind, als im normalen Grundzustand.

Nachdem der von A. Sommerfeld für Atomspektren aufgestellte Verschiebungssatz, wonach das erste Funkenspektrum jedes Elementes seiner Struktur nach gleich ist dem Bogenspektrum des im periodischen System vorhergehenden Elementes, von R. Mecke* als auch bei Bandenspektren allgemein gültig nachgewiesen werden konnte, mußte man bereits ein zweiatomiges Molekül vom Typus MX (M = Metall, X = Halogen) als Träger der Erdalkalihalogenbanden annehmen. Durch die vielen Versuche von Walters und Barratt** wurde diese Annahme bestätigt und durch die von mir an vielen Bandenköpfen gemessene Isotopieaufspaltung der Oszillationsenergie, sowie die aus Olmsteds und meinen Messungen ermittelten Größen der Kernfrequenzen und Dublettaufspaltungen wird die Zweiatomigkeit absolut sichergestellt; denn die empirisch ermittelten Werte stimmen mit den, für ein Molekül vom Typus MX berechneten, gut überein.

Da man mit Hilfe von gemessenen Isotopieeffekten mit Sicherheit feststellen kann, ob das als Träger angenommene Molekülmodell und die Einordnung der Kanten richtig sind, habe ich bei allen Untersuchungen der Auffindung und Messung dieser Aufspaltungen besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Da es mir nur möglich war, Bandenkanten und nicht die einzelnen Linien der Banden zu messen, kommt für meine Untersuchungen nur die Feststellung von Aufspaltungen der Oszillationsenergien in Frage. Diese Kernschwingungseffekte sind zwar an und für sich nur halb so groß wie die Rotationseffekte in den Bandenlinien. Da sich jedoch die Bandenkanten der Erdalkalihalogenspektren über weit größere Wellenbereiche erstrecken als die heute noch unauflösbaren Einzelbanden, so nimmt diese Aufspaltung in den Kanten der ersten Nebendiagonalserien bei meinen Aufnahmen am 3,5 m-Gitter schon gut meßbare Beträge von mehreren Ångströmeinheiten an, so daß ich sie dort in einigen Fällen völlig einwandfrei messen konnte.

Der Rotationseffekt ist natürlich auch da und wird sich in der Regel dem Kernschwingungseffekte überlagern, so daß die Gesamtaufspaltung, streng genommen, gleich der Summe bzw. Differenz der beiden ist. Da jedoch der Rotationseffekt in allen bei meinen Messungen vorkommenden Fällen sehr klein ist, habe ich ihn im allgemeinen vernachlässigen können, ohne

* R. Mecke, Naturw. **13**, 755, 1925; **13**, 698, 1925.

** O. H. Walters and S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 120, 1928.

einen merklichen Fehler zu begehen, nur in einigen P-Zweigen von CaCl und SrCl bedingt er eine maximale Vergrößerung der Isotopieaufspaltung von etwa $0{,}6\,\mathrm{cm}^{-1}$ und erreicht dort also die Grenze der Meßbarkeit.

Bei der vereinfachten Annahme, daß das eine Atom des Moleküls nur zwei Isotopen mit den Massen μ_1 und $\mu_1 + \Delta$ hat, und das andere einfach ist, berechnet sich der zu erwartende Isotopieeffekt $\Delta \nu_s$ nach der Formel:

$$\Delta \nu_s = \frac{1}{2} \frac{\mu_1}{M \cdot \mu_1} \cdot \nu_s,$$

worin $M = \mu_1 + \Delta + \mu_2$ das Molekulargewicht der schwereren Verbindung darstellt. ν_s hat abgesehen von der Vernachlässigung der kleinen Größe $b n^2$ die sehr anschauliche Bedeutung des Abstandes von der Nullstelle der Schwingung $n' n'' = 0{,}0$, d. h. jede Bande $n' n''$ spaltet in eine Doppelbande auf, deren Abstand in erster Näherung proportional dieser Entfernung ist. Dabei ist zu beachten, daß die Kante des schwereren Isotops stets zur Nullstelle hinliegt.

Bei den meisten der im folgenden beschriebenen Banden handelt es sich jedoch um Moleküle, deren beide Atome aus je zwei Isotopen bestehen, so daß dort eine dreifache Aufspaltung jeder Kante zu erwarten ist.

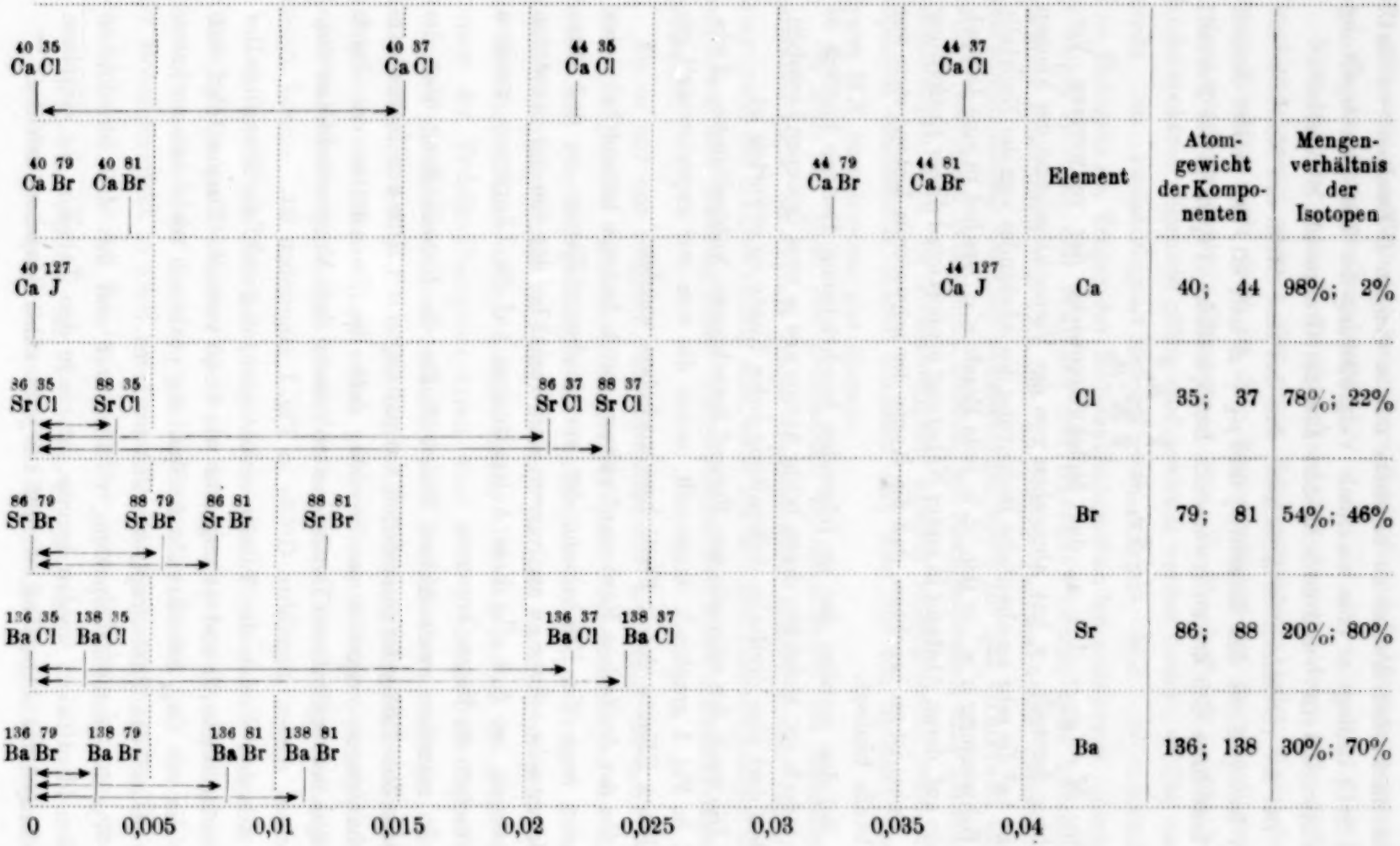
Die nach der angegebenen Formel berechneten Aufspaltungen $\Delta \nu/\nu$ sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, wobei die von mir experimentell gefundenen Effekte durch Pfeile hervorgehoben wurden.

Zu der dreifachen Kantenaufspaltung durch Isotopie kommt bei vielen Banden noch die Erscheinung der verschiedenen Zweige, so daß diese Spektren sehr schwer zu analysieren sind, zumal bei der von mir benutzten Dispersion, wo fast alle diese Aufspaltungen auf die Länge von wenigen Millimetern zu liegen kommen.

In manchen zweifelhaften Fällen mußte die Entscheidung über die richtige Zuordnung der gemessenen Aufspaltungen mit Hilfe von Intensitätsabschätzungen vorgenommen werden; denn die Intensitäten der durch Isotopie hervorgerufenen Bandenkanten müssen dem Mengenverhältnis entsprechen, dessen ungefähre Größe in Fig. 1 angegeben ist.

Aus den Werten der Tabelle ersieht man, daß sich die Intensität der Calciumisotopen 40 und 44 ungefähr wie 1 : 50 verhält. Daraus folgt, daß man die von Ca_{44} herrührende Aufspaltung praktisch nicht messen kann, weil sie auf den Photographien nicht erscheint.

Wo die Isotopieaufspaltung meßbar war und mit den berechneten Größen identifiziert werden konnte, ist sie in den Tabellen der einzelnen Bandensysteme angegeben, worauf ich jetzt näher eingehen möchte.



Element	Atomgewicht der Komponenten	Mengenverhältnis der Isotopen
Ca	40; 44	98%; 2%
Cl	35; 37	78%; 22%
Br	79; 81	54%; 46%
Sr	86; 88	20%; 80%
Ba	136; 138	30%; 70%

Fig. 1.

Die roten Calciumchloridbanden. Obwohl diese Banden in neuerer Zeit zum Teil von Meisenbach* im Bogen und von Walters und Barratt** im Absorptionsspektrum gemessen worden sind, war doch eine erneute Untersuchung und Messung nötig, um sichere Unterlagen für eine Analyse zu bekommen.

Die roten Calciumchloridbanden erscheinen sowohl im Bogen wie in der Schweißflamme mit ziemlich großer Intensität.

Die sich dabei zeigenden Unterschiede zwischen Flammen- und Bogenspektrum stimmen überein mit denjenigen, die ich bei allen weiteren Untersuchungen festgestellt habe; darum sollen diese Temperatureffekte in einem besonderen Abschnitt am Schluß dieser Arbeit allgemein beschrieben werden.

Aus dem dichten Gewirr der Banden und Linien habe ich zwei als P- und Q-Zweige zusammengehörige Dublettsysteme und ein drittes, ganz anders aussehendes, verkehrt abschattiertes System herausfinden können.

Die beiden nach Violett abschattierten Bandensysteme bestehen aus schmalen Streifen sehr engliegender Bandenkanten, die mit einem plötzlichen sprunghaften Intensitätsabfall endigen.

Tabelle 1 enthält die von mir gemessenen und eingeordneten Werte der Dublettbandensysteme, sowie die darin nachgewiesenen Isotopieeffekte.

In den folgenden Tabellen bedeuten n' und n'' die Oszillationsquantenzahlen, I die Intensität, S die Schärfe einer Kante (s = scharf, u = unscharf, d = diffus), λ die Wellenlänge, ν die Schwingungszahl (nach Kaysers Tabelle) und $\Delta\nu$ die Isotopieaufspaltung in Übereinstimmung mit den berechneten Größen.

Das sehr intensive weitere Calciumchloridbandensystem im gelbroten Spektralbereich ist ebenfalls nach Violett abschattiert, während seine Kanten nach Rot laufen, so daß sich an die erste intensive Kante der Hauptdiagonalserie nach kurzen Wellen hin ein sehr diffus aussehendes Spektrum anschließt, das aus den unzähligen Überlagerungen der Bandenlinien der vorhergehenden Banden, deren Zweigen und Isotopieaufspaltungen besteht.

Von der Hauptdiagonalserie dieses Systems lassen sich etwa 15 ziemlich scharfe Kanten, die in verhältnismäßig großen Abständen aufeinanderfolgen, gut messen. Da diese Kanten fast überhaupt nicht durch andere Spektren überlagert werden, konnte ich hier sogar in der Hauptdiagonalserie vom zehnten Gliede ab die Chlorisotopie mit Sicherheit nachweisen. Bei der ersten kurzwelligeren Nebenserie dieses Systems läßt sich die Chlorisotopie-

* C. F. O. Meisenbach, Dissertation Bonn 1908. ZS. f. wiss. Phot. **6**, 258, 1908.

** O. H. Walters u. S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 120, 1928.

Tabelle 1.

Q-Kanten							P-Kanten						
n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{40}_{Ca}\,^{37}_{Cl}$	n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{40}_{Ca}\,^{37}_{Cl}$
0	0	10	*u*	6211,56	16 095		0	0	5	*u*	6224,90	16 060	
0	0	10	*u*	6184,90	16 164		0	0	5	*s*	6193,43	16 142	
1	1	9	*s*	6210,51	16 097		1	1	0	*u*	6224,16	16 062	
1	1	9	*s*	6184,10	16 166		1	1	0	*s*	6192,54	16 144	
2	2	8	*s*	6209,48	16 100		2	2	0	*u*	6223,38	16 064	
2	2	8	*s*	6183,00	16 169		2	2	0	*u*	6191,78	16 146	
3	3	6	*u*	6208,62	16 102		3	3	0	*u*	6223,00	16 065	
3	3	6	*u*	6182,20	16 171		3	3	0	*u*	6191,40	16 147	
4	4	3	*d*	6207,85	16 104								
4	4	3	*d*	6181,40	16 173								
5	5	2	*d*	6207,19	16 106		1	0	0	*d*	6088,40	16 420	—
5	5	2	*d*	6180,70	16 175		1	0	2	*u*	6058,20	16 502	5,8
6	6	1	*d*	6206,60	16 108		2	1	0	*d*	6086,97	16 424	—
6	6	1	*d*	6179,90	16 177		2	1	0	*u*	6056,73	16 506	5,7
7	7	0	*d*	6206,13	16 109		3	2	0	*d*	6085,86	16 427	—
7	7	0	*d*	6179,53	16 178		3	2	0	*u*	6055,34	16 509	5,6
8	8	0	*d*	6205,70	16 110		4	3	0	*d*	6084,75	16 430	—
8	8	0	*d*	6179,14	16 179		4	3	1	*u*	6053,93	16 513	—
9	9	8	*d*	6205,36	16 111		5	4	0	*d*	—	—	—
9	9	8	*d*	6178,76	16 180		5	4	0	*d*	6052,82	16 517	—
							6	5	—	—	—	—	—
							6	5	0	*d*	6051,80	16 520	—
0	1	2	*s*	6353,50	15 735	5,4	7	6	0	*d*	—	—	—
0	1	2	*s*	6325,76	15 804	5,4	7	6	0	*d*	6050,93	16 522	—
1	2	2	*s*	6351,60	15 740	5,3	8	7	—	—	—	—	—
1	2	2	*s*	6323,70	15 809	5,3	8	7	0	*d*	6049,93	16 524	—
2	3	2	*s*	6349,80	15 744	5,3	9	8	0	*d*	—	—	—
2	3	2	*s*	6323,76	15 814	5,3	9	8	0	*d*	6049,28	16 526	—
3	4	2	*s*	6348,08	15 748	5,2	10	9	0	*d*	—	—	—
3	4	2	*s*	6320,16	15 818	5,2	10	9	0	*d*	6048,64	16 528	—
4	5	1	*s*	6346,40	15 752	5,2	11	10	0	*d*	—	—	—
4	5	1	*s*	6318,60	15 822	5,2	11	10	0	*d*	6048,11	16 529	—
5	6	1	*u*	6344,91	15 756	5,1							
5	6	1	*u*	6317,20	15 825	5,1							
6	7	0	*u*	6343,44	15 760	5,0	0	1	1	*d*	6366,90	15 702	—
6	7	0	*u*	6315,80	15 829	5,0	0	1	1	*d*	6334,60	15 782	—
7	8	0	*d*	6342,11	15 763	—	1	2	1	*d*	6364,90	15 707	—
7	8	0	*d*	6314,60	15 832	—	1	2	1	*d*	6332,98	15 786	—
8	9	0	*d*	6341,02	15 766	—	2	3	1	*d*	6362,80	15 712	—
8	9	0	*d*	6313,30	15 835	—	2	3	1	*d*	6331,37	15 790	—

Q-Kanten							P-Kanten						
n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{40}_{Ca}\,^{37}_{Cl}$	n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{40}_{Ca}\,^{37}_{Cl}$
9	10	0	d	6339,82	15 769	—	3	4	1	d	6361,00	15 716	—
9	10	0	d	6312,40	15 838	—	3	4	1	d	6329,77	15 794	—
10	11	0	d	6338,80	15 772	—	4	5	1	d	6359,20	15 721	—
10	11	0	d	6311,40	15 840	—	4	5	1	d	6328,17	15 798	—
11	12	0	d	6337,90	15 774	—							
11	12	0	d	6310,50	15 842	—							
1	0	2	d	6076,60	16 452	—							
1	0	2	d	6051,60	16 520	—							
2	1	2	d	6075,10	16 456	—							
2	1	2	d	6050,50	16 522	—							
3	2	1	d	6074,40	16 458	—							
3	2	1	d	6049,77	16 525	—							
4	3	0	d	6073,65	16 460	—							
4	3	0	d	6049,28	16 528	—							
5	4	0	d	6072,80	16 462	—							
5	4	0	d	6048,64	16 528	—							
6	5	0	d	6072,50	16 463	—							
6	5	0	d	6048,11	16 530	—							
7	6	0	d	—	—	—							
7	6	0	d	6046,84	16 533	—							

aufspaltung noch besser messen, weil dort die Aufspaltungen größer sind und die scharfen Bandenkanten auf glasklarem Hintergrunde liegen.

Tabelle 2.

n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{40}_{Ca}\,^{37}_{Cl}$	n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{40}_{Ca}\,^{37}_{Cl}$
0	0	10	s	5934,02	16 847	--	0	1	0	d	6063,70	16 487	—
1	1	10	s	5935,43	16 843	—	1	2	0	d	6065,10	16 483	—
2	2	10	s	5936,73	16 840	—	2	3	0	d	6067,00	16 478	—
3	3	10	s	5938,18	16 836	—							
4	4	9	s	5939,69	16 831	—							
5	5	9	s	5941,35	16 827	—							
6	6	8	s	5943,15	16 821	—							
7	7	8	s	5945,04	16 816	—	1	0	2	s	5809,91	17 207	5,4
8	8	6	s	5947,03	16 810	—	2	1	4	s	5812,26	17 200	5,3
9	9	6	s	5949,17	16 804	0,6	3	2	4	u	5814,82	17 192	5,2
10	10	5	s	5951,40	16 798	0,7	4	3	4	u	5817,40	17 185	5,1
11	11	5	s	5953,83	16 791	0,8	5	4	3	d	5819,90	17 177	5,0
12	12	4	s	5956,35	16 784	0,9	6	5	2	d	5823,10	17 168	4,8
13	13	3	s	5959,02	16 777	1,1	7	6	0	d	5826,20	17 159	4,7
14	14	3	s	5961,94	16 768	1,2	8	7	0	d	5829,10	17 151	4,5

In der Tabelle 2 habe ich die für dieses Bandensystem gemessenen Werte zusammengestellt. Das zugehörige Dublettsystem habe ich aus meinen Aufnahmen nicht herausfinden können, weil es durch das diffuse Spektrum des soeben beschriebenen Systems wahrscheinlich völlig verdeckt wird.

Die roten Strontiumchloridbanden. Ebenso wie CaCl zeigt auch SrCl seine charakteristischen Banden sowohl im Bogen als auch in der Acetylen-Sauerstoff-Flamme mit den Unterschieden, die im letzten Abschnitt dieser Arbeit erwähnt werden.

Die von mir gemessenen Strontiumchloridbanden sind alle nach Violett abschattiert und bilden lange Gruppen, von denen aber wegen des raschen, scheinbar kontinuierlichen Intensitätsabfalles nur wenige Glieder meßbar sind. Da bei den Strontiumchloridbanden wie bei den Calciumchlorid-Dublettsystemen, den intensivsten Banden jeder Gruppe einige schwächere

Tabelle 3.

Q-Kanten								P-Kanten							
						$\Delta\nu$ für								$\Delta\nu$ für	
n'	n''	I	S	λ	ν	88 35 Sr Cl	86 37 Sr Cl	n'	n''	I	S	λ	ν	88 35 Sr Cl	86 37 Sr Cl
0	0	10	*s*	6358,69	15 722	—	—	0	0	5	*s*	6362,40	15 713	—	—
1	1	9	*s*	6356,73	15 727	—	—	1	1	5	*s*	6360,38	15 718	—	—
2	2	8	*s*	6354,99	15 731	—	—	2	2	?	?	6358,76	15 722	fällt mit Q-Kante zusammen	
3	3	7	*s*	6353,31	15 735	—	—	3	3	0	*s*	6356.94	15 726	—	—
4	4	6	s	6351,69	15 739	—	—	4	4	0	*s*	6355,53	15 730	—	—
5	5	5	*s*	6350,12	15 743	—	—	5	5	0	*s*	6354,00	15 734	—	—
6	6	4	*u*	6348,65	15 747	—	—	6	6	0	*s*	6352,70	15 737	—	—
7	7	3	*u*	6347,14	15 751	—	—	7	7	?	?	6351,50	15 740	fällt mit Q-Kante zusammen	
8	8	2	*u*	6345,70	15 754	—	—	8	8	0	*u*	6350,10	15 744	—	—
9	9	1	*u*	6344,31	15 758	—	—	9	9	0	*u*	6348,60	12 748	—	—
10	10	1	*u*	6342,71	15 762	—	—								
11	11	0	*u*	6341,74	15 764	—	—								
12	12	0	*d*	6340,62	15 767	—	—								
0	1	4	*d*	6482,88	15 421	1,00	6,00	0	1	1	*u*	6490,96	15 402	1,10	6,80
1	2	5	*d*	6480,35	15 427	0,98	5,90	1	2	1	*d*	6488,93	15 407	1,09	6,60
2	3	3	*d*	6478,25	15 432	0,96	5,80	2	3	1	*d*	6487,01	15 411	1,06	6,40
3	4	5	*d*	6476,15	15 437	—	5,70	3	4	1	*d*	6485,07	15 416	1,02	6,20
4	5	2	*d*	6474,26	15 442	—	—								
5	6	0	*d*	6472,33	15 446	—	—								
6	7	0	*d*	6470,45	15 451	—	—								
1	0	2	*d*	6239,31	16 023	—	—	1	0	0	*d*	6242,20	16 016	—	6,00
2	1	2	*d*	6237,36	16 028	—	—	2	1	0	*d*	6241,40	16 017	—	6,00
3	2	1	*d*	6235,41	16 033	—	—	3	2	0	*d*	6240,70	16 019	—	6,00
4	3	1	*d*	6233,86	16 037	—	—	4	3	0	*d*	6240,00	16 021	—	6,00
5	4	1	*d*	6232,70	16 040	—	—	5	4	0	*d*	6239,30	16 023	—	—

Tabelle 4.

Q-Kanten								P-Kanten							
n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{88}_{Sr}{}^{35}_{Cl}$	$\Delta\nu$ für $^{88}_{Sr}{}^{37}_{Cl}$	n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{88}_{Sr}{}^{35}_{Cl}$	$\Delta\nu$ für $^{88}_{Sr}{}^{37}_{Cl}$
0	0	10	*s*	6613,69	15 116	—	—	0	0	5	*s*	6619,93	15 102	—	—
1	1	9	*s*	6610,74	15 123	—	—	1	1	5	*s*	6616,92	15 109	—	—
2	2	8	*s*	6607,65	15 130	—	—								
3	3	6	*u*	6604,71	15 136	—	—								
4	4	4	*u*	6601,78	15 143	—	—								
5	5	2	*u*	6599,00	15 150	—	—								
6	6	0	*d*	6596,32	15 156	—	—								
7	7	0	*d*	6593,08	15 163	—	—								
1	0	4	*d*	6482,88	15 421	—	7,0	1	0	1	*d*	6490,96	15 402	1,00	7,00
2	1	5	*d*	6480,35	15 427	—	6,9	2	1	1	*d*	6488,93	15 407	1,00	7,00
3	2	3	*d*	6478,25	15 432	—	6,8	3	2	1	*d*	6487,01	15 411	1,00	7,00
4	3	5	*d*	6476,15	15 437	—	—	4	3	1	*d*	6485,07	15 416	1,00	7,00
5	4	2	*d*	6474,26	15 442	—	—								
6	5	0	*d*	6472,33	15 446	—	—								
7	6	0	*d*	6470,45	15 451	—	—								
							$^{86}_{Sr}{}^{37}_{Cl}$								$^{86}_{Sr}{}^{37}_{Cl}$
0	1	5	*s*	6744,70	14 822	1,00	6,10	0	1	3	*s*	6755,56	14 798	1,05	6,40
1	2	4	*s*	6741,58	14 829	0,98	6,00	1	2	3	*s*	6752,45	14 805	1,03	6,30
2	3	3	*s*	6738,45	14 836	0,96	5,80	2	3	2	*s*	6749,37	14 812	1,01	6,20
3	4	2	*u*	6735,31	14 843	0,95	5,70	3	4	2	*u*	6746,25	14 819	0,99	6,00
4	5	1	*u*	6732,34	14 850	—	5,60	4	5	1	*d*	6743,15	14 826	—	—
5	6	0	*d*	6729,25	14 856	—	—	5	6	1	*d*	6740,04	14 833	—	—

Kanten voraufgehen, habe ich auch hier *P*- und *Q*-Zweige als Erklärung für diese Aufspaltung angenommen und die Banden dieser Deutung entsprechend eingeordnet.

Außer Walters und Barratt* hat Börsch** einen Teil der Strontiumchloridbanden gemessen, ohne sie jedoch als solche zu bezeichnen.

Die in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Werte gehören zu zwei verschiedenen Bandensystemen, deren zugehörige Dublettsysteme noch fehlen. Die langwelligeren *Q*-Zweigbanden der Nebendiagonalserie des einen Systems fallen hier mit den entsprechenden kurzwelligeren des anderen so nahe zusammen, daß ich sie nicht sicher messen konnte.

Die Isotopieeffekte konnten an den diffusen und überlagerten Banden der Nebendiagonalserien der beiden Strontiumchloridsysteme nur ganz mühsam festgestellt werden und haben keinen großen Anspruch auf Genauigkeit.

---

* O. H. Walters u. S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 120, 1928.
** L. Börsch, Dissertation Bonn 1909. ZS. f. wiss. Phot. **7**, 300, 1909.

Die grünen Bariumchloridbanden. Diese Banden entsprechen den ultravioletten und violetten Spektren von Calciumchlorid und Strontiumchlorid; denn sie sind infolge des bedeutend höheren Molekulargewichtes so weit nach langen Wellen verschoben worden.

Gleich allen kurzwelligen Erdalkalihalogenbanden sind sie nach Rot abschattiert. Das dem roten Calciumchlorid- und Strontiumchloridsystem entsprechende Bariumchloridbandensystem ist bis jetzt nicht bekannt, da es in dem noch weniger erforschten ultraroten Spektralbereich liegt.

Abgesehen von den bereits erwähnten Untersuchungen Olmsteds und Walters und Barratts sind die grünen Bariumchloridbanden zum Teil von Börsch* gemessen worden.

Sowohl im Bogen wie in der Flamme erschienen die charakteristischen Banden auf einem Hintergrunde aus dicht beieinanderliegenden schwachen

Tabelle 5.

Q-Kanten									Q-Kanten							
n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für P-Zweig?			n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{136}Ba\,^{37}Cl$	$\Delta\nu$ für $^{138}Ba\,^{37}Cl$
0	0	10	*u*	5139,17	19 453	—		—	0	1	3	*d*	5216,67	19 164	6,4	6,9
0	0	10	*u*	5240,46	19 077	—		—	0	1	2	*d*	5320,79	18 789	—	—
1	1	9	*u*	5137,85	19 458	—		—	1	2	3	*d*	5214,76	19 171	6,2	6,7
1	1	5	*u*	5240,18	19 078	—		—	1	2	2	*d*	5320,22	18 791	—	—
2	2	9	*u*	5136,53	19 463	—		—	2	3	4	*d*	5212,86	19 178	6,0	6,5
2	2	5	*u*	5239,91	19 079	—		—	2	3	1	*d*	5319,65	18 793	—	—
3	3	10	*u*	5135,20	19 468	—	1	—	3	4	4	*d*	5210,96	19 185	5,9	6,4
3	3	5	*u*	5239,63	19 080	—		—	3	4	1	*d*	5319,09	18 795	—	—
4	4	9	*u*	5133,94	19 473	—	1,3	—	4	5	4	*d*	5209,06	19 192	5,7	6,2
4	4	0	*d*	5239,36	19 081	—		—	4	5	1	*d*	5318,24	18 798	—	—
5	5	8	*u*	5132,73	19 478	—	1,6	—	5	6	4	*d*	5207,84	19 199	5,6	6,1
5	5	0	*d*	5238,81	19 083	—		—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	6	7	*u*	5131,46	19 482	—	2	—	1	0	1	*d*	5063,93	19 742	6,4	6,9
6	6	0	*d*	—	—	—		—	1	0	2	*u*	5162,58	19 366	—	—
7	7	6	*u*	5130,14	19 487	—		—	2	1	0	*d*	5062,14	19 749	6,6	7,1
									2	1	2	*u*	5161,72	19 368	—	—
									3	2	0	*d*	5060,35	19 756	6,8	7,3
									3	2	2	*u*	5161,19	19 370	—	—
									4	3	0	*d*	5058,53	19 763	6,9	7,4
									4	3	2	*u*	5160,66	19 372	—	—
									5	4	0	*d*	5056,75	19 770	7,1	7,6
									5	4	2	*u*	5160,12	19 374	—	—

* L. Börsch, Dissertation Bonn 1909. ZS. f. wiss. Phot. **7**, 300, 1909.

Linien oder Bandenköpfen, die eine richtige Messung der gesuchten Kanten und insbesondere deren Isotopieaufspaltungen sehr schwierig gestalteten.

Alle in Tabelle 5 enthaltenen Kanten des Dublettbandensystems sind verkehrt abschattiert, d. h. die Kanten laufen nach Violett, während die die Abschattierung bedingenden Bandenlinien auf der langwelligen Seite der Kanten liegen und daher ein ähnliches Bild ergeben, wie das dritte Calciumchloridbandensystem, nur daß hier die Abschattierung die entgegengesetzte Richtung hat.

Wie die in einer Hauptdiagonalserie gemessene Aufspaltung andeutet, bestehen auch diese Banden aus verschiedenen Zweigen, die ich jedoch nicht weiter messen konnte, wegen der unzähligen Linien oder schwachen Bandenkanten, die das ganze Spektrum überlagern.

Die roten Calciumbromidbanden. Diese bisher nur von Walters und Barratt in Absorption untersuchten Banden gleichen in ihrer Struktur sehr gut den bereits besprochenen Calciumchloridbanden. Auch hier haben wir den Gruppentypus, bei dem sich die Kernschwingung im angeregten Zustand nur sehr wenig ändert. Die Bandenkanten zeigen eine den Calciumchloridbanden sehr ähnliche Aufspaltung, die ich auch hier auf das Vorhandensein von *P*- und *Q*-Zweigen zurückgeführt habe. Sie sind nach Violett abschattiert und brechen mit plötzlichem Intensitätsabfall ab.

Die Calciumbromidbanden erschienen im Bogen so schwach, daß ich nur das Flammenspektrum auswerten konnte. Doch auch bei diesem sind

Tabelle 6.

Q-Kanten						*P*-Kanten					
n'	n''	I	S	λ	ν	n'	n''	I	S	λ	ν
0	0	10	*u*	6277,70	15 925	0	0	4	*u*	6286,07	15 904
1	1	8	*u*	6276,91	15 927	1	1	3	*u*	6285,23	15 906
2	2	6	*u*	6276,12	15 929	2	2	2	*u*	6284,49	15 908
3	3	4	*u*	6275,34	15 931	3	3	0	*d*	6284,02	15 909
4	4	2	*d*	6274,50	15 933	4	4	0	*d*	6283,23	15 911
5	5	2	*d*	6273,76	15 935						
6	6	1	*d*	6273,37	15 936						
7	7	1	*d*	6272,98	15 937						
0	1	0	*d*	6390,46	15 644	0	1	0	*d*	6399,05	15 623
1	2	0	*d*	6388,83	15 648	1	2	0	*d*	6397,42	15 627
2	3	0	*d*	6387,20	15 652	2	3	0	*d*	6395,78	15 631
3	4	0	*d*	6385,56	15 656	3	4	0	*d*	6394,55	15 634
1	0	0	*d*	6168,85	16 206	1	0	0	*d*	6176,85	16 185
2	1	0	*d*	6167,33	16 210	2	1	0	*d*	6175,33	16 189
3	2	0	*d*	6165,81	16 214	3	2	0	*d*	6174,18	16 192
4	3	0	*d*	6164,30	16 218	4	3	0	*d*	6173,04	16 195

Tabelle 7.

Q-Kanten						P-Kanten					
n'	n''	I	S	λ	ν	n'	n''	I	S	λ	ν
0	0	10	*u*	6252,96	15 988	0	0	5	*d*	6258,84	15 973
1	1	6	*u*	6252,18	15 990	1	1	2	*d*	6258,05	15 975
2	2	6	*u*	6251,40	15 992	2	2	0	*d*	6257,27	15 977
3	3	3	*u*	6250,62	15 994	3	3	0	*d*	6256,88	15 978
4	4	1	*d*	6249,84	15 996						
5	5	0	*d*	6249,45	15 997						
0	1	0	*d*	6364,83	15 707	0	1	0	*d*	6370,92	15 692
1	2	0	*d*	6363,21	15 711	1	2	0	*d*	6369,30	15 696
2	3	0	*d*	6361,60	15 715	2	3	0	*d*	6366,43	15 703
1	0	0	*d*	6144,96	16 269	1	0	0	*d*	6150,63	16 254
2	1	0	*d*	6143,45	16 273	2	1	0	*d*	6149,12	16 258
3	2	0	*d*	6141,94	16 277	3	2	0	*d*	6148,00	16 261
4	3	0	*d*	6140,81	16 280	4	3	0	*d*	6146,80	16 264

infolge des raschen Intensitätsabfalls die Nebendiagonalserien nur unsicher meßbar, so daß die zu erwartenden Isotopieaufspaltungen nicht festzustellen waren.

Aus dem Konglomerat von Banden und Linien konnte ich zwei Systeme herausfinden, deren Werte in den Tabellen 6 und 7 enthalten sind. Die zugehörigen Dublettsysteme habe ich nicht ermitteln können. Durch Umordnung meiner Systeme wäre es allerdings möglich, ein Dublettsystem aufzustellen, aber dann würde eine Nebendiagonalserie aus intensiveren Banden bestehen als die zugehörige Hauptdiagonalgruppe, was mit den bisherigen Erfahrungen nicht übereinstimmt.

Die roten Strontiumbromidbanden. Die langwelligen Strontiumbromidbanden erschienen nur im Flammenspektrum mit meßbarer Intensität. Sie sind bisher nur zum Teil von Walters und Barratt* in Absorption gemessen worden.

Abgesehen von der Rotverschiebung infolge des höheren Molekulargewichts und der damit bedingten kleineren Kernfrequenz sehen die Strontiumbromidbanden den entsprechenden Chloridbanden sehr ähnlich. Sie sind ebenfalls nach Violett abschattiert, bilden wahrscheinlich mehrere Systeme, von denen ich jedoch wegen der Überbelichtung meiner Platte nur ein Dublettsystem herausfinden konnte. Die einzelnen Banden reihen sich zu langen Serien aneinander, von denen wegen des raschen kontinuierlichen Intensitätsabfalls nur die ersten sieben Kanten meßbar sind. Die Werte des von mir aufgestellten Dublettsystems habe ich in der Tabelle 8

* O. H. Walters u. S. Barratt, Proc. Roy. Soc. London (A) **118** 120. 1928.

zusammengestellt. Das Vorhandensein von *P*- und *Q*-Zweigen möchte ich auch hier als sicher annehmen.

Tabelle 8.

n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{88}_{79}$Sr^{79}Br	$\Delta\nu$ für $^{86}_{81}$Sr^{81}Br	n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{88}_{79}$Sr^{79}Br	$\Delta\nu$ für $^{86}_{81}$Sr^{81}Br
0	0	10	*u*	6512,98	15 350	—	—	0	1	0	*d*	6605,38	15 135	1,4	1,3
0	0	10	*u*	6666,66	14 996	—	—	0	1	0	*d*	6763,58	14 781	—	—
1	1	9	*u*	6510,90	15 355	—	—	1	2	0	*d*	6603,64	15 139	1,4	1,3
1	1	9	*u*	6663,94	15 002	—	—	1	2	0	*d*	6760,83	14 787	—	—
2	2	8	*u*	6508,79	15 360	—	—	2	3	0	*d*	6601,89	15 143	1,4	1,3
2	2	8	*u*	6661,27	15 008	—	—	2	3	0	*d*	6757,64	16 794	—	—
3	3	7	*u*	6506,43	15 365	—	—	3	4	0	*d*	6600,15	15 147	—	—
3	3	7	*u*	6658,17	15 015	—	—	3	4	0	*d*	6754,44	14 801	—	—
4	4	6	*u*	6504,20	15 370	—	—	4	5	0	*d*	6597,97	15 152	—	—
4	4	6	*u*	6655,07	15 022	—	—	4	5	0	*d*	6751,25	14 808	—	—
5	5	4	*d*	6501,88	15 376	—	—								
—	—	—	—	—	—	—	—								
6	6	5	*d*	6499,98	15 380	—	—								
—	—	—	—	—	—	—	—								
1	0	0	*d*	6422,84	15 565	1,4	1,3	4	3	0	*d*	6417,39	15 578	1,5	1,3
1	0	0	*d*	6572,38	15 211	—	—	4	3	0	*d*	6564,61	15 229	—	—
2	1	0	*d*	6421,41	15 569	1,4	1,3	5	4	0	*d*	6415,98	15 582	1,5	1,4
2	1	0	*d*	6569,79	15 217	—	—	5	4	0	*d*	6561,50	15 236	—	—
3	2	0	*d*	6419,69	15 573	1,4	1,3	6	5	0	*d*	6414,59	15 585	1,5	1,4
3	2	0	*d*	6567,20	15 223	—	—	6	5	0	*d*	—	—	—	—
								7	6	0	*d*	6413,07	15 589	1,6	1,4
								—	—	—	—	—	—	—	—

Die gelbgrünen Bariumbromidbanden. Das Dublettsystem des BaBr im Gelbgrünen ist ebenso wie das der entsprechenden Chloridbanden zum Teil bereits von Olmsted, Börsch und Walters und Barratt angegeben worden.

Das Bandenspektrum von Bariumbromid habe ich sowohl im Bogen wie in der Flamme erhalten, jedoch mit dem Unterschied, daß die charakteristischen Banden im Bogenspektrum nur schwach aus der ungeheuren Zahl von Linien oder Bandenköpfen hervortreten, während sie im Flammenspektrum gut meßbar sind.

Analog den grünen Bariumchloridbanden entspricht auch dieses Dublettsystem den kurzwelligen Systemen der anderen Erdalkalihalogenverbindungen.

Die Struktur dieser Banden gleicht ebenfalls den bereits beschriebenen BaCl-Banden. Die Bandenkanten laufen nach Violett, während die einzelnen Linien jeder Bande nach Rot laufen.

Die Hauptdiagonalgruppe des BaBr-Dublettbandensystems lassen sich auf der Platte mit dem Flammenspektrum sehr weit verfolgen und messen. Doch habe ich in der Tabelle 9 diese Gruppen mit der zwölften Bandenkante abgebrochen, weil die weiteren meßbaren Köpfe wegen der sehr kleinen zu erwartenden Isotopieaufspaltung diesen Effekt nicht zeigen konnten und daher ohne Interesse sind.

Die Nebendiagonalserien sind nur sehr schwer zu erkennen, so daß die Messungen, besonders die der Isotopieaufspaltungen mit großer Schwierigkeit verbunden und aus diesem Grunde wahrscheinlich wenig genau sind.

Tabelle 9.

n'	n''	I	S	λ	ν	n'	n''	I	S	λ	ν	$\Delta\nu$ für $^{136}_{Ba}{}^{81}_{Br}$	$\Delta\nu$ für $^{138}_{Ba}{}^{79}_{Br}$	$\Delta\nu$ für $^{138}_{Ba}{}^{81}_{Br}$
0	0	10	*u*	5360,10	18 651	0	1	4	*u*	5415,91	18 459	1,5	0,5	2
0	0	10	*u*	5208,17	19 196	0	1	2	*d*	5260,58	19 004	1,5	0,5	2
1	1	5	*u*	5359,08	18 654	1	2	2	*d*	5414,73	18 463	1,5	0,5	2
1	1	5	*u*	5207,00	19 200	1	2	2	*d*	5259,48	19 008	1,5	0,5	2
2	2	10	*u*	5358,31	18 657	2	3	1	*d*	5413,56	18 467	1,5	0,5	2
2	2	10	*u*	5205,71	19 204	2	3	2	*d*	5258,38	19 012	1,5	0,5	2
3	3	5	*u*	5357,40	18 660	3	4	0	*d*	5412,39	18 471	1,4	0,4	1,9
3	3	5	*u*	5204,59	19 208	3	4	0	*d*	5277,00	19 017	1,4	0,4	1,9
4	4	5	*u*	5356,42	18 663	4	5	0	*d*	5411,22	18 475	1,4	0,4	1,9
4	4	5	*u*	5203,43	19 213									
5	5	4	*u*	5355,50	18 666									
5	5	4	*u*	5202,07	19 218									
6	6	3	*u*	5354,61	18 669									
6	6	3	*u*	5201,02	19 222									
7	7	3	*u*	5353,68	18 672	1	0	2	*d*	5305,54	18 843	1,5	0,5	2
7	7	3	*u*	5199,64	19 227	1	0	1	*d*	5156,40	19 388	1,5	0,5	2
8	8	2	*u*	5352,81	18 675	2	1	1	*d*	5304,41	18 847	1,5	0,5	2
8	8	2	*u*	5198,49	19 231	2	1	0	*d*	5155,33	19 392	1,5	0,5	2
9	9	2	*u*	5351,95	18 679	3	2	0	*d*	5303,28	18 851	—	—	—
9	9	2	*u*	5197,24	19 236	3	2	0	*d*	5154,00	19 397	—	—	—
10	10	1	*u*	5351,02	18 683	4	3	0	*d*	5301,04	18 859	—	—	—
10	10	1	*u*	5195,91	19 241	4	3	0	*d*	5152,68	19 402	—	—	—
11	11	1	*u*	5350,69	18 684	5	4	0	*d*	5299,91	18 863	—	—	—
11	11	1	*u*	5194,68	19 245	5	4	0	*d*	5151,35	19 407	—	—	—

Die roten Calciumjodidbanden. Diese Calciumjodidbanden sind in neuerer Zeit ebenfalls nur von Walters und Barratt untersucht worden.

Ein brauchbares Bogenspektrum von Ca J zu erhalten, gelang mir selbst bei sehr langen Belichtungszeiten nicht, woraus man schließen kann, daß das Ca J-Molekül in der Bogentemperatur sehr schnell zerfällt.

Außer den eigentlichen Ca J-Banden zeigt meine Aufnahme ein undefinierbares Durcheinander von fremden Banden oder Linien, die es unmöglich machen, die zugehörigen Dublettsysteme herauszufinden.

Die drei in Tabelle 10 zusammengestellten Systeme enthalten kurze Gruppen von eng aneinanderliegenden Banden, die den Gruppen in den entsprechenden Ca Cl- und Ca Br-Banden sehr ähnlich sehen und ebenso wie diese eine Aufspaltung zeigen, die auf *P*- und *Q*-Zweige schließen läßt.

Die Intensität dieser Ca J-Banden ist bedeutend geringer als die der anderen von mir untersuchten Spektren. Zu der geringen Lichtstärke kommt noch als weitere Schwierigkeit für die Messung der sehr diffuse Untergrund und die bereits erwähnten Verunreinigungsspektren. Die Einordnung ist wegen des Fehlens jeglicher Isotopieeffekte unsicher; denn Jod hat keine Isotopen und bei Ca ist das Mengenverhältnis der Isotopen etwa 1 : 56, also zu ungünstig, um eine Aufspaltung erkennen zu lassen.

Tabelle 10.

Q-Kanten						Q-Kanten						Q-Kanten					
n'	n''	I	S	λ	ν	n'	n''	I	S	λ	ν	n'	n''	I	S	λ	ν
0	0	6	*s*	6412,87	15 589	0	1	0	*d*	6513,71	15 348	1	0	0	*d*	6315,38	15 830
1	1	4	*s*	6410,96	15 593	1	2	0	*d*	6512,01	15 352	2	1	0	*d*	6313,80	15 834
2	2	3	*s*	6409,52	15 597	2	3	0	*d*	6510,32	15 356	3	2	0	*d*	6312,20	15 838
3	3	2	*u*	6408,09	15 601	3	4	0	*d*	6508,62	15 360	4	3	0	*d*	6310,60	15 842
4	4	0	*d*	6406,83	15 604	4	5	0	*d*	6506,50	15 365	5	4	0	*d*	6308,60	15 847
2. System.																	
0	0	9	*s*	6388,79	15 648	0	1	0	*d*	6488,66	15 407	1	0	0	*d*	6291,93	15 889
1	1	8	*s*	6387,63	15 651	1	2	0	*d*	6487,08	15 411	2	1	0	*d*	6290,34	15 893
2	2	6	*s*	6386,34	15 654	2	3	0	*d*	6485,40	15 415	3	2	0	*d*	6288,76	15 897
3	3	4	*u*	6385,32	15 656	3	4	0	*d*	6483,72	15 419	4	3	0	*d*	6287,18	15 901
4	4	1	*d*	6384,44	15 659	4	5	0	*d*	6481,20	15 425	5	4	0	*d*	6285,60	15 905
3. System.																	
0	0	3	*u*	6361,32	15 716	0	1	0	*d*	6460,25	15 475	1	0	0	*d*	6265,11	15 957
1	1	0	*d*	6360,39	15 718	1	2	0	*d*	6458,58	15 479	2	1	0	*d*	6263,54	15 961
2	2	0	*d*	6359,57	15 720	2	3	0	*d*	6456,92	15 483	3	2	0	*d*	6261,97	15 965
3	3	0	*d*	6358,76	15 722	3	4	0	*d*	6455,25	15 487	4	3	0	*d*	6260,40	15 969
4	4	0	*d*	6357,95	15 724	4	5	0	*d*	6453,56	15 491	5	4	0	*d*	6258,84	15 973
1. System (*P*-Kanten).						2. System (*P*-Kanten).						3. System (*P*-Kanten).					
0	0	1	*d*	6419,35	15 574	0	0	0	*d*	6392,73	15 638	0	0	0	*d*	6363,20	15 711
1	1	0	*d*	6417,14	15 580	1	1	0	*d*	6391,54	15 642	1	1	0	*d*	6362,48	15 713
2	2	0	*d*	6415,04	15 584	2	2	0	*d*	6390,39	15 644	2	2	0	*d*	6361,60	15 715
3	3	0	*d*	6413,02	15 588	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die *P*-Zweige der Nebendiagonalserien besitzen so geringe Intensität, daß sie auf meiner photographischen Platte nicht mehr zu sehen sind.

Die große Ähnlichkeit der Molekülspektren von Ca Cl, Ca Br und Ca J, Sr Cl und Sr Br, sowie Ba Cl und Ba Br zeigt, daß die Bandenstruktur einer Erdalkalihalogenverbindung im wesentlichen durch das Erdalkaliatom bestimmt wird; denn die Spektren der Verbindungen mit gleichen Halogenen, wie etwa Ca Cl und Sr Cl zeigen eine gänzlich verschiedene Anordnung ihrer einzelnen Banden.

In der Tabelle 11 sind die von Olmsted angegebenen Werte der Kantenformeln mit den nach meinen Messungen berechneten Größen zusammengestellt, wobei ich jedoch die Konstanten b' und b'' fortgelassen habe, weil diese hier wegen ihres sehr geringen Betrages innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Tabelle 11.

Verbindung	ν_0 nach Olmsted	ν_0 nach Hedfeld	a' nach Olmsted	a' nach Hedfeld	a'' nach Olmsted	a'' nach Hedfeld	Abschattierung nach Olmsted	Abschattierung nach Hedfeld
Ca Cl	26 556	16 095 16 164 16 142 16 060 16 847	330	359,25 362,70 357,50	358	356,25 358,50 361,00	rot	violett
Sr Cl	25 400	15 722 15 120	276	303,07 304,50	299	299,63 298,00	rot	violett
Ba Cl	19 465	19 453 19 077	274	289,00 291,00	289	286,50 288,00	rot u. violett	rot
Ca Br	25 527	15 925 15 988	261	282,00 281,50	281	280,00 280,40	rot	violett
Sr Br	24 665	15 350 14 996	204	217,50 218,50	213	212,50 211,50	rot	violett
Ba Cl	19 201	19 196 18 651	206	194,50 194,50	192	191,00 191,50	rot u. violett	rot
Ca J	23 740	15 589 15 748 15 616	206	243,00 242,00 242,00	241	239,00 239,00 240,00	rot	violett

Da die von Olmsted angegebenen Konstanten a'' mit den von mir hierfür bestimmten Werten im allgemeinen gut übereinstimmen, kann man wohl mit Recht behaupten, daß die violetten und roten Systeme der Erdalkalihalogene denselben Endzustand haben.

In Tabelle 12 sind die von R. Mecke aus den Olmstedschen Messungen ermittelten Kernfrequenzen und Dublettaufspaltungen neben den sich aus meinen Messungen ergebenden Werten aufgeführt.

Tabelle 12.

Verbindung	Dublettaufspaltung nach		Kernschwingungsfrequenz nach	
	Olmsted	Hedfeld	Olmsted	Hedfeld
CaCl	76,3	75,5	360	358,75
CaBr	219	—	281	281
CaJ	426	—	241	241
SrCl	156	—	301	302
SrBr	321	351	215	215
BaCl	389	383	289	289
BaBr	545	545	192	192

Aus dieser Zusammenstellung erkennt man, daß die hier dargestellten Molekülkonstanten einen regelmäßigen Gang aufweisen. Nach R. Mecke* läßt sich die Kernschwingung durch die Formel $\nu \cdot \sqrt{Z_1 \cdot Z_2} =$ Konstanz als Funktion der Ordnungszahlen darstellen.

Die Abhängigkeit der Dublettaufspaltungen von den Ordnungszahlen der Elemente ist bereits in einem früheren Abschnitt dieser Arbeit erwähnt worden (s. auch R. Mecke**).

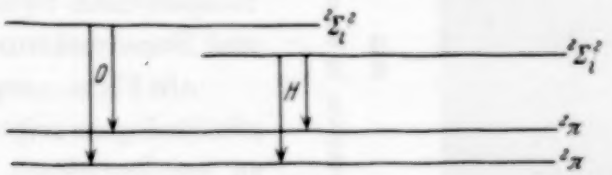


Fig. 2.

Konnte man aus der Übereinstimmung der Konstanten a'' auf gemeinsamen Endzustand der langwelligen und kurzwelligen Systeme schließen, so folgt aus der Gleichheit der aus Tabelle 12 ersichtlichen Dublettaufspaltungen und Kernfrequenzen nach R. Mecke**, daß dieser gemeinsame Grundzustand eine $^2\pi$-Termkombination ist. Ferner sind wegen der P- und Q-Zweige, die jedoch noch erst unsicher und nur teilweise bestimmt sind, als angeregte Zustände wahrscheinlich $^2\Sigma_i^?$-Terme anzunehmen, so daß wir hier die in Fig. 2 dargestellten Elektronenniveaus vermuten können.

Die mit „O" bezeichneten Pfeile entsprechen dann den Elektronensprüngen, die die von Olmsted untersuchten kurzwelligen Systeme hervorbringen und die mit „H" bezeichneten denjenigen, die die langwelligen Systeme festlegen.

* R. Mecke, ZS. f. Phys. **42**, 390, 1927.
** R. Mecke, Die Naturwissensch. **13**, 755, 1925.

Da ich nur bei Ca Cl und Sr Br Dublettsysteme gefunden habe, die den kurzwelligen entsprechen, so ist die obige Termdeutung nur hierfür erwiesen, während sie für die Banden von Ca Br, Ca J, Sr Cl und das verkehrt abschattierte Ca Cl-System noch unsicher ist, weil man hierfür noch nicht entscheiden kann, ob die Dublettaufspaltung dem Anfangs- oder dem Endzustand zugeordnet werden muß.

Fig. 3. Strontiumchlorid. a) Bogenspektrum, b) Flammenspektrum.

Von den Bariumhalogenen sind bisher nur die grünen Bandensysteme bekannt, so daß hier von einem Vergleich der Terme keine Rede sein kann.

Aus dem Vergleich des vorliegenden Bandenmaterials von sieben Erdalkalihalogenverbindungen lassen sich zunächst einige allgemeine Unterschiede der Intensitäten infolge der verschiedenen Temperaturen zwischen Flammen- und Bogenspektrum ableiten.

Alle Flammenspektren der Erdalkalihalogene zeigen im Gegensatz zu den homologen Bogenspektren sehr wenig Linien und lassen die charakteristischen Banden bedeutend kontrastreicher hervortreten. Einige mit der Flamme belichtete Platten zeigen mehrere Banden auf glasklarem Hintergrunde ohne jegliche Überlagerung, so daß man dort die Isotopieaufspaltungen ohne Schwierigkeiten eindeutig bestimmen kann.

Vorherrschend in allen meinen Aufnahmen ist jedoch ein unmöglich genau definierbares Bandenkonglomerat, aus dem man nur die intensivsten Bandenkanten herausfinden und ungenau messen kann.

Bezüglich der Intensitätsänderung der Banden bei den verschieden hohen Anregungstemperaturen möchte ich behaupten, daß nur eine allgemeine Verstärkung oder Schwächung des ganzen Systems wahrzunehmen ist, während die Intensitätsverteilung innerhalb der einzelnen Systeme unverändert bleibt. Dagegen ist wohl bei allen Flammenspektren gegenüber den Bogenspektren ein schnellerer Abfall der Intensitäten innerhalb der einzelnen Bandensysteme zu bemerken, was auch aus den als Beispiel durch Fig. 3 dargestellten Aufnahmen von Strontiumchlorid deutlich hervorgeht.

Ich danke zum Schluß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für materielle Unterstützung meiner Arbeit.

(Mitteilung aus dem Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven-Holland.)

Die Permeabilität von Eisen, Nickel und Kobalt zwischen 10^6 und 10^7 Hertz.

Von **M. J. O. Strutt** in Eindhoven.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1931.)

Messungen russischer Forscher haben bei Eisen, Stahl und Nickel eine stark ausgeprägte Anomalie der hochfrequenten Permeabilität als Funktion der Wellenlänge bei etwa 100 m ergeben. Wir haben mit Hilfe von Vakuumthermokreuzen die Permeabilität von Fe, Ni und Co zwischen 10^6 und 10^7 Hertz bei Zimmertemperatur, in flüssiger Luft, und in einem zusätzlichen konstanten Magnetfeld von maximal etwa 9000 Gauß mit einem maximalen Fehler von 2% gemessen. Hierbei hat sich keinerlei Anomalie der Permeabilität, größer als die Meßfehler, herausgestellt.

1. Bisherige Messungen; Theoretisches.

Ferromagnetisches Material, in mehreren Legierungen, wird bei der Konstruktion von Hochleistungssenderöhren für drahtlose Nachrichtenübermittlung angewandt. In diesen Röhren werden elektrische Schwingungen von etwa $6 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^7$ Hertz erzeugt. Zur Ermittlung der Wirbelstromverluste in den Metallteilen ist eine Kenntnis des Frequenzganges der Permeabilität notwendig. Dies gab unter anderem Veranlassung für die hier mitgeteilten Messungen über die Frequenzabhängigkeit der Permeabilität von Fe, Ni und Co.

Aus der Literatur sind eine Reihe solcher Messungen bekannt. Im Gebiet langer Wellen arbeiteten Schames* (bis etwa 4000 m herab) und Wilson** (bis etwa 200 m). Das anschließende Frequenzgebiet (bis 50 m herunter) wurde von Wwedensky und Theodortschik*** erforscht, während unterhalb dieser Wellenlänge Messungen unter anderem von Kart-

---

* L. Schames, Über die Abhängigkeit der Permeabilität des Eisens von der Frequenz bei Magnetisierung durch ungedämpfte Schwingungen. Ann. d. Phys. **27**, 64, 1908.

** L. T. Wilson, The magnetic behavior of iron in alternating fields of frequencies between 10^5 and $1{,}5 \cdot 10^6$ cycles. Proc. Inst. Radio Eng. **9**, 56, 1921.

*** B. Wwedensky u. K. Theodortschik, Über die Abhängigkeit der Permeabilität der Eisendrähte von der Frequenz im Wellenlängenbereich von 54 bis 705 m. Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922.

schagin, Sokolow, Gans-Loyarte* und Arkadiew** ausgeführt wurden (bis etwa 1 cm herab). In das ultrarote Frequenzgebiet (von etwa 20 bis einige Mikron) fallen die Untersuchungen von Hagen und Rubens***.

In großen Zügen lautet das Ergebnis dieser Messungen, daß unterhalb etwa 10 Mikron Wellenlänge die Permeabilität ferromagnetischer Stoffe gleich Eins ist und von hier an bei zunehmender Wellenlänge allmählich auf den normalen statischen Wert steigt.

Indessen liegen noch einige feinere Ergebnisse vor. Manche Forscher fanden bei gewissen Frequenzen starke Maxima der Permeabilität. Im uns hier besonders interessierenden Frequenzgebiet zwischen 10^6 und 10^7 Hertz ist von Wwedensky und Theodortschik**** ein solches, sehr ausgeprägtes Maximum bei $3 \cdot 10^6$ Hertz gefunden worden (Fig. 3). Die *Lage* dieses Maximums blieb *an gleicher Stelle*, wenn die *magnetische Feldstärke* des Wechselfeldes von *einigen Hundertstel bis 10 Gauß* verändert wurde. Die eben genannten Forscher fanden dieses Maximum bei Eisen, Stahl und Nickel ungefähr an gleicher Stelle (mit der gleichen Apparatur gemessen). Es wurde versucht****, einen Zusammenhang zwischen der Lage des Maximums und gewissen von Wwedensky† gemessenen magnetischen Viskositätserscheinungen an Eisen zu finden††. Doch scheinen keine experimentellen Ergebnisse über die Herkunft dieses Maximums vorzuliegen, während eine theoretische Deutung, nach Ansicht der genannten Verfasser, auf Schwierigkeiten stößt.

---

* L. Sokolow, Eine Präzisionsmethode zur Messung der magnetischen Permeabilität bei sehr schnellen Schwingungen. Ann. d. Phys. **83**, 1136, 1927. W. Kartschagin, Über die selektive Absorption elektromagnetischer Wellen in Eisendrähten und über die magnetische Permeabilität des Eisens. Ann. d. Phys. **67**, 325, 1922. R. Gans und R. G. Loyarte, Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen. ebenda **64**, 209, 1921.

** W. Arkadiew, Über magnetische und elektrische Spektroskopie. ZS. f. Phys. **27**, 37, 1924. N. Nikitin, ZS. f. Phys. **29**, 238, 1924.

*** E. Hagen u. H. Rubens, Über Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen. Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.

**** B. Wwedensky u. K. Theodortschik, Über die Abhängigkeit der Permeabilität der Eisendrähte von der Frequenz im Wellenlängenbereich von 54 bis 705 m. Ann. d. Phys. **68**, 463, 1922.

† B. Wwedensky, Über die magnetische Viskosität in sehr dünnen Eisendrähten und ihre Abhängigkeit von der Magnetisierung und der Temperatur. Ann. d. Phys. **66**, 110, 1921. Über die Abhängigkeit der Entmagnetisierungsgeschwindigkeit von der Magnetisierung und der Temperatur. Trans. State El. Res. Inst. Moskau **6**, 60, 1925.

†† Beobachtungen über magnetische Viskosität finden sich bei Lord Rayleigh (the late), On the Behavior of Iron and Steel under the Operation of feeble magnetic forces. Sc. Papers **2**, 579, 1887.

Man kann bei der Deutung eines Permeabilitätsmaximums an drei Ursachen denken: Kristallstruktur, Atombau, Elektronenspin. Die erste Ursache würde durch eine entsprechende vorherige Wärmebehandlung der zu untersuchenden Proben ausgeschaltet bzw. geändert werden können. Sie wäre für ein Verständnis des Wesens des Ferromagnetismus vielleicht nicht von hervorragender Bedeutung. Liegt die Ursache im Atombau*, so muß das Maximum durch vorübergehende Wärmebehandlung des Materials an gleicher Stelle bleiben. Ebenso bei der dritten Ursache. Es schien dem Verfasser von vornherein möglich, die zweite und dritte Ursache zu trennen durch Messung des Einflusses eines konstanten Magnetfeldes auf die Lage des Permeabilitätsmaximums. Deshalb wurde die Möglichkeit geschaffen, bei den Messungen mit einem zusätzlichen Magnetfeld von maximal etwa 9000 Gauß zu arbeiten.

Mit einigen Worten kann die jetzige Lage unserer theoretischen Vorstellungen über diese Sache zusammengefaßt werden. In der Literatur werden meistens zwei positive Gründe dafür gegeben, daß der Ferromagnetismus von den *Elektronen* herrührt. Erstens der Landéfaktor $g = 2$, den Einstein, de Haas** und Beck*** beim giromagnetischen Effekt fanden, welcher Faktor sich in der Spindeutung der spektralen Feinstruktur wiederfindet. Zweitens das Ergebnis von Dorfman und Jaanus****, die durch Thermokraftmessungen beim Curiepunkt wahrscheinlich machen, daß die Leitungselektronen im Metall auch ganz oder zum Teil den Ferromagnetismus verursachen. Gegen die Annahme, der Ferromagnetismus rühre von den Metallatomen her, spricht der Befund, daß keine deutliche röntgenographischen Änderungen beim Magnetisieren eines ferromagnetischen Stoffes auftreten†. Dieser Befund spricht auch dagegen, daß ganze Kriställchen sich im Magnetfeld ausrichten. Der Barkhauseneffekt kann auch durch Umklappen der *Elektronenspins* verursacht werden.

* Diese Vermutung findet sich bei J. Dorfman, Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer Erscheinungen. ZS. f. Phys. **17**, 98, 1923. Derselbe, Magnetonzahlen und Atombau. ZS. f. Phys. **23**, 286, 1924. Leigh Page, Magnetization in weak fields as a Function of Frequency. Phys. Rev. **21**, 456, 1923.

** A. Einstein u. W. J. de Haas, Experimenteller Nachweis der Ampèreschen Molekularströme. Verhandl. d. D. Phys. Ges. **17**, 152, 1915.

*** E. Beck, Zum experimentellen Nachweis der Ampèreschen Molekularströme. Ann. d. Phys. **60**, 109, 1919.

**** J. Dorfman u. R. Jaanus, Die Rolle der Leitungselektronen beim Ferromagnetismus. ZS. f. Phys. **54**, 277, 289, 1929.

† K. T. Compton u. E. A. Trousdale, The Nature of the ultimate magnetic Particle. Phys. Rev. **5**, 315, 1915. A. H. Compton, The magnetic Electron. Journ. Frankl. Inst. **192**, 145, 1921.

Nach der grundlegenden Arbeit Heisenbergs*, der das innere Feld von Weiss auf quantenmechanischen Spinaustausch zwischen den Elektronen zurückführte, hat Bloch** dieser Auffassung ein handliches Bild gegeben, indem er von „Spinwellen" sprach. Der nach einer gewissen Richtung orientierte Spin wechselt ständig von einem Elektron zum anderen. Die Frequenz, die dem Spinaustausch entspricht, ist I/h, wobei I die Austauschenergie (etwa 10^{-13} erg) und h die Plancksche Konstante ist. Sie beträgt etwa 10^{13} Hertz. Wir können die Versuche von Hagen und Rubens*** als eine qualitative Bestätigung dieser Auffassung ansehen. Für elektromagnetische Schwingungen von höherer als der genannten Frequenz ergab sich die Permeabilität gleich Eins. Dies entspricht der Tatsache, daß hier der erwähnte Spinaustausch gewissermaßen keine Zeit mehr hat, zustande zu kommen, wodurch der Ferromagnetismus verschwindet. Eine quantitative Fassung dieses letzten Gedankens steht noch aus.

Ziel unserer Arbeit ist eine genaue Messung der Permeabilität von Eisen, Nickel und Kobalt als Funktion der Frequenz zwischen 10^6 und 10^7 Hertz. Vorhandensein und Herkunft der von Wwedensky und Theodortschik bei $3 \cdot 10^6$ Hertz gefundenen Anomalien sollten hierbei untersucht werden, in der Hoffnung, auf diese Weise, wenn möglich, neues Licht über das Wesen des Ferromagnetismus zu gewinnen.

II. Meßmethode.

Unsere Meßmethode beruht auf der Verwendung von Hochvakuumthermokreuzen****. Von dem zu verwendenden Material wurde Draht von 30 bis 60 Mikron Durchmesser gezogen. Dieser Draht diente als Leiter für den hochfrequenten Strom. Infolge der Erwärmung steigt die Temperatur des Drahtes und zwar für einen hochfrequenten Strom infolge Skineffekt mehr als für einen Gleichstrom derselben Stärke. Die Er-

---

* W. Heisenberg, Zur Theorie des Ferromagnetismus. ZS f. Phys. **49**, 619, 1928.

** F. Bloch, Ferromagnetisme en Quantummechanica. Physica **10**, 153, 1930. Über die Wechselwirkung der Metallelektronen. Leipziger Vorträge 1930 (Leipzig, S. Hirzel Verlag), S. 687.

*** E. Hagen u. H. Rubens, Über Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen. Ann. d. Phys. **11**, 873, 1903.

**** Diese wurden im hiesigen Laboratorium zuerst von den Herren M. J. Jansen und C. Zwikker ausgebildet. Die bei den hier beschriebenen Messungen benutzten Thermokreuze weichen in einigen Punkten von der handelsüblichen Form ab.

wärmung wurde mittels eines Thermokontaktes aus Konstantan und Eisen gemessen. Aufbau und Abmessungen des Thermokreuzes sind aus Fig. 1 zu entnehmen. Bei mehreren (auch hochfrequenten) Messungen ergab sich kein Unterschied, ob der Konstantandraht oder der Eisendraht des Thermopaares am Hitzdraht (zu diesem Zweck aus Wolfram) anlag. Wir haben zunächst durch Inkonstanz der Thermokraft bei konstantem Hitzestrom viele Schwierigkeiten gehabt. Dies konnte auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: Lockerung des (nur durch mechanische Spannung gehaltenen, nicht geschweißten) Kontaktes zwischen dem Hitzdraht und dem Thermopaar und zweitens Widerstandsänderung des ferromagnetischen Hitzdrahtes bei längerem Stromdurchgang. Die zweite Ursache kann übrigens eng mit der ersten verknüpft sein. Bei Hitzdrähten aus reinem Wolframdraht war die Inkonstanz sehr viel geringer. Wir haben also an Oxydieren und allmähliche Längenänderung der ferromagnetischen Hitzdrähte gedacht. Durch möglichst straffes Spannen des Hitzdrahtes über das Thermopaar hinweg und Ersetzen der Schweißkontakte an den Drahtenden durch Klemmkontakte haben wir schließlich Thermokreuze herstellen können, die während einer mehrtägigen Messung innerhalb 1% konstant blieben. Beim Pumpen auf Hochvakuum mit der Diffusionspumpe wurden die Thermokreuze F 60/4, F 30/*i*, F 60/6, N 60/*e*, N 60/*b*, Kb 60/*a* insgesamt (also auch die ferromagnetischen Hitzdrähte) auf etwa 400° C, die Thermokreuze F 60/11 und F 60/12 auf 100° C während etwa einer halben Stunde erhitzt, wonach wir sie langsam abkühlen ließen.

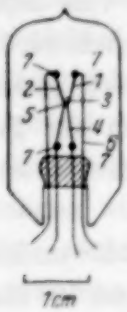


Fig. 1. Hochvakuumthermokreuz.
1. Konstantandraht, Durchmesser 20 Mikron.
2. Eisendraht, Durchmesser 20 Mikron.
3. Schweißkontakt.
4. Hitzdraht aus zu messendem, ferromagnetischem Material.
5. Nicht geschweißte Kontaktstelle.
6. Stützstäbe.
7. Klemmkontakte.

Im Prinzip verläuft unsere Messung so, daß wir mit einem Thermokreuz mit nicht-ferromagnetischem Hitzdraht, der keinen Skineffekt zeigt, die hochfrequente Stromstärke bestimmen. Bei diesem hochfrequenten Strom messen wir die Thermospannung eines Kreuzes mit ferromagnetischem Hitzdraht. Hieraus bestimmen wir den hochfrequenten Widerstand dieses Hitzdrahtes. Mit Hilfe einer berechneten Skineffektkurve folgt aus dem Wechselstromwiderstand die Permeabilität.

Im einzelnen erläutern wir unsere Messungen an Hand der Fig. 2. Als Schwingungserzeuger diente ein Röhrensender, aufgebaut mit einer Philips-E 408-Röhre (500 Volt Anoden-, 4 Volt Heizspannung). Dieser Sender war lose mit einem abstimmbaren Schwingungskreis gekoppelt,

in dem zwei Thermokreuze mit 20 Mikron Wolframhitzdraht und ein Kreuz mit ferromagnetischem Hitzdraht aufgenommen sind.

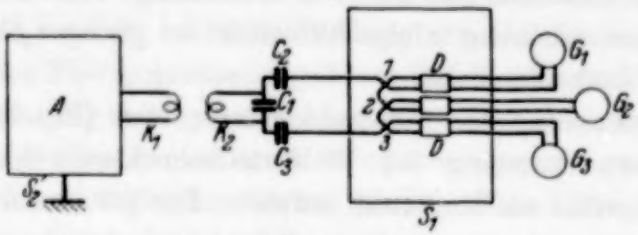


Fig. 2. Meßaufstellung.
A Sender. K_1 und K_2 Kopplungsspulen. C_1, C_2, C_3 Luftdrehkondensatoren etwa 1000 $\mu\mu$F. 1, 2, 3 Thermokreuze. *D* Drosselspulen. G_1, G_2, G_3 je nach Thermospannung entweder Hartmann- und Braunsches Millivoltmeter max. 17 mV, 1000 Ohm oder Hartmann- und Braunsches Spiegelgalvanomter (zwei Schleifen) max. 1 mm/m $= 4 \cdot 10^{-9}$ Amp. S_1 und S_2 Schirmhüllen aus 1 mm dickem Eisenblech.

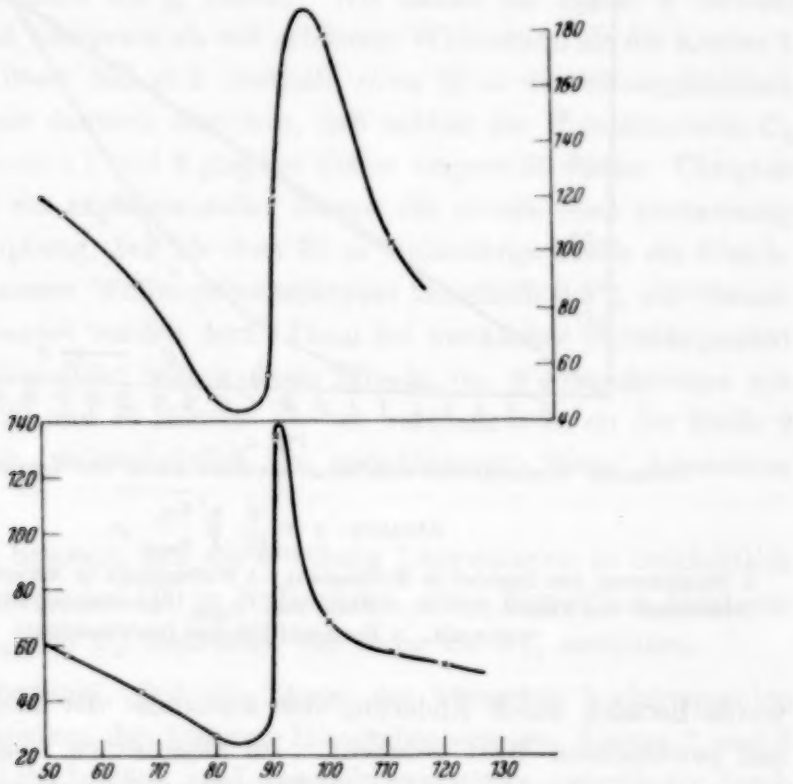


Fig. 3. Permeabilität von Eisendrähten nach Wwedensky und Theodortschik.
Vertikale Achse: Permeablilität. Horizontale Achse: Wellenlänge in Metern.
Kreise: mit Spule *C* gemessen. Kreuze: mit Spule *D* gemessen.

Wir werden zunächst zeigen, daß bei den verwendeten Wolframhitzdrähten innerhalb der Meßfehler kein Skineffekt und keine Shuntkapazität auftrat, so daß aus der Gleichstromeichkurve der Wert der

Hochfrequenzstromstärke abgelesen werden kann. Der Gleichstromwiderstand der Wolframhitzdrähte ist etwa 3 Ohm. Die Kapazität ist ungefähr auf 5 $\mu\mu$F zu schätzen, was bei 50 m Wellenlänge 6000 Ohm gleichkommt. Die Widerstandserhöhung infolge Skineffekt ist geringer als $5^0/_{00}$ bei 50 m, wie aus Fig. 4 abzulesen ist.

Die Abstimmung der Luftdrehkondensatoren (Fig. 2) fand so statt, daß die Thermospannung der Wolframthermokreuze als Funktion der Kapazität ungefähr ein Maximum aufwies. Der Strom durch diese Kreuze

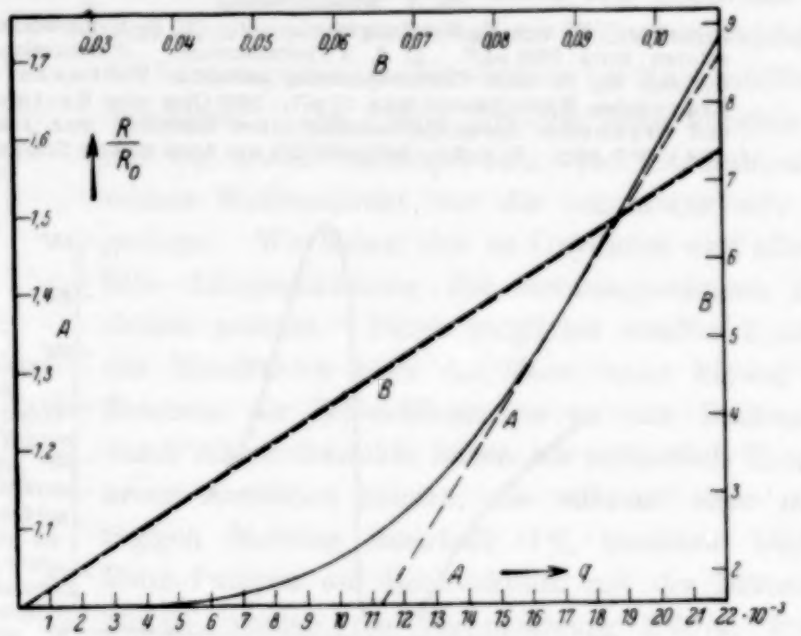


Fig. 4.
Ordinate: Wechselstromwiderstand dividiert durch Gleichstromwiderstand.

Abszisse: $q = \frac{d}{\sqrt{\lambda}} \sqrt{\frac{\varrho_{cu.}}{\varrho_{met.}} \mu}$.

d Durchmesser des Drahtes in Millimetern. λ Wellenlänge in Metern. ϱ_{cu} spezifischer Widerstand von Kupfer ($1{,}7 \cdot 10^{-6}$ Ohm · cm). $\varrho_{met.}$ spezifischer Widerstand des Drahtmaterials. μ Permeabilität des Drahtmaterials.

wurde hernach durch Änderung des Abstandes der Kopplungsspulen auf den gewünschten Wert gebracht. Im allgemeinen zeigte sich bei dieser Abstimmung, daß die beiden Wolframthermokreuze *verschiedenen* Strom führten. Der Unterschied wuchs bei abnehmender Wellenlänge und war bei 30 m oft mehr als 10%. Wir schrieben dies zunächst dem Umstand zu, daß entlang den Meßdrähten für die Thermokraft zwischen Thermokreuzen und Galvanometern ein hochfrequenter Strom durch parasitäre Kopplung mit dem Sender induziert wurde. Doch haben wir diesen Strom direkt mittels eines eingefügten Thermokreuzes gemessen und viel zu gering

gefunden, um die große Unsymmetrie zu erklären. Als zweiter Punkt kam die Ausbildung von Strombäuchen in dem hochfrequenten Meßkreis als Erklärung in Frage. Tatsächlich führte eine geeignete Einstellung der Kondensatoren C_2 und C_3 bei einer Stellung von C_1, die ungefähr maximalen Strom in den Thermokreuzen ergab, zur Beseitigung der Unsymmetrie. Daß die letzte Deutung richtig war, schlossen wir auch noch aus folgendem. Bei sehr kurzen Wellen (unter etwa 20 m) konnten wir zwar erreichen, daß die Kreuze 1 und 3 gleichen Strom führten. Das Kreuz 2, das hierzu auch mit Wolframhitzdraht gewählt wurde, ergab dann aber einen um einige Prozente abweichenden Strom. Offenbar lag 2 dann gerade im Strombauch.

Oberhalb etwa 30 m Wellenlänge waren bei diesem Versuch, wie wir bis 300 m sorgfältig nachgeprüft haben, die Ströme durch die drei Wolframthermokreuze innerhalb 0,5% gleich. Wir haben als Kreuz 2 sowohl Wolframkreuze mit kleinerem als mit größerem Widerstand als die Kreuze 1 und 3 benutzt. Stets ließ sich oberhalb etwa 30 m die Stromgleichheit in den *drei* Kreuzen dadurch erreichen, daß mittels der Kondensatoren C_2 und C_3 in den Kreuzen 1 und 3 gleicher Strom eingestellt wurde. Übrigens ist dieser Befund ein experimenteller Beweis für unsere oben anderweitig begründete Behauptung, daß bis etwa 30 m Wellenlänge herab die Gleichstromeichkurve unserer Wolframthermokreuze innerhalb 0,5% zur Strombestimmung verwendet werden darf. Denn bei merklicher Shuntkapazität und meßbarem Skineffekt hätten diese Effekte bei Wolframkreuzen mit Hitzdrähten von 20 und 40 Mikron, die wir versuchsweise an der Stelle 2 verwendeten, sich wahrscheinlich in verschiedener Weise bemerkbar gemacht.

Wir möchten betonen, daß die erwähnte Unsymmetrie so beträchtlich sein konnte, daß sogar bei 100 m Wellenlänge, ohne Korrektion durch die Kondensatoren C_2 und C_3 Meßfehler von mehr als 2% auftraten.

Wenn man bedenkt, daß die Länge des kürzesten hochfrequenten Leitungsweges, zwischen den äußeren Hitzdrahtenden der Kreuze 1 und 3 gemessen, etwa 25 cm beträgt, sind diese Unsymmetrien quantitativ durch Strombäuche zu erklären.

Zur Beurteilung dieses Meßfehlers sei bemerkt, daß 2% Fehler in der *Stromstärke* nach unserer Auswertungsmethode 4% Fehler im hochfrequenten Widerstand und ungefähr 8% Fehler in der Permeabilität bedeutet. Ein Fehler von 2% in der Stromstärke äußert sich in einer Abweichung von 4% in der zugehörigen Thermospannung.

Bei unseren Messungen haben wir stets die Raumtemperatur sorgfältig konstant gehalten. Störungen durch parasitäre Thermospannungen traten nicht auf. Alle Kontaktstellen zwischen Thermodrähten und Galvanometerschleifen bestanden aus Kupfer auf Kupfer.

Hier mag noch eine Fehlerquelle erwähnt werden, die unsere Messungen einige Zeit verzögerte. Wir fanden eines Tages, nachdem die oben beschriebene Einstellung ausgeführt war, beim Auswechseln der Spulen im Sender, aber gleicher Wellenlänge, verschiedene Thermospannungen im ferromagnetischen Thermokreuz 2, wenn 1 und 3 vor und nach Auswechseln gleichen Strom anzeigten. Der Effekt betrug mehrere Prozente und trat nicht auf, wenn 2 ein Wolframthermokreuz war. Die erste Erklärungsmöglichkeit waren Obertöne des Senders. Einstellen des Senders auf doppelte, dreifache usw. Frequenz bei Abstimmung des Meßkreises auf die Grundfrequenz ergab keinen meßbaren Strom in den Thermokreuzen. Die Abstimmschärfe war also genügend, um diesen Effekt auszuschließen. Zweitens dachten wir an ungewollte Modulation des Senders. Tatsächlich trat bei gewissen Senderspulen ein Pfeifton im Telephon auf. Da die Permeabilität des ferromagnetischen Hitzdrahtes im Thermokreuz 2 vom mittleren (arithmetisch) Strom abhängt, die Thermospannung dieses Thermokreuzes also auch, außer natürlich der Abhängigkeit vom quadratischen Strommittelwert, während die Thermospannung der Wolframkreuze 1 und 3 *nur* vom quadratischen Strommittelwert abhängt, liefert dies eine Erklärung der Beobachtungen. Die Modulation war offenbar einer schlechten Kontaktstelle zuzuschreiben. Sorgfältige Prüfung aller Verbindungen beseitigte den Pfeifton bei allen verwendeten Senderspulen. Diese Fehlerquelle macht die Verwendung von *gedämpften* Schwingungen bei Messungen dieser Art bedenklich.

Die Wellenlänge wurde mit einem Wellenmesser der General Radio Corp. bestimmt. Für mehrere Wellenlängen zwischen 10 und 110 m haben wir diesen Wellenmesser mit Hilfe einer etwa 60 m langen Lecherbrücke geeicht. Die Fehlweisung war stets unter 1%. Wir nehmen an, daß gleiches von den Wellenlängen oberhalb 110 m gilt.

Wir erwähnen die Fehlerquellen ausführlich, da wir annehmen, daß sie auch bei anderen Forschern auftreten können. Jedenfalls ist es bei Messungen dieser Art notwendig, nachzuweisen, daß sie *nicht* vorhanden sind.

III. Auswertung der Messungen.

Das Verfahren, nach dem wir unsere Messungen auswerteten, enthielt vier Schritte:

1. Vom ferromagnetischen Thermokreuz wurde die Thermokraft als Funktion der Stromstärke bei Gleichstrom gemessen (vor und nach der Hochfrequenzmessung). Zugleich wurde der Widerstand des Hitzdrahtes als Funktion der Stromstärke bestimmt. Hieraus ergab sich die Thermokraft als Funktion des Produktes aus dem Quadrat der Stromstärke und dem Widerstand. Eine solche Kurve zeigt Fig. 5. Aus den Abmessungen des Hitzdrahtes, unter Vernachlässigung der stärkeren Kühlung an den Kontaktstellen, wird der mittlere spezifische Widerstand als Funktion der gemessenen

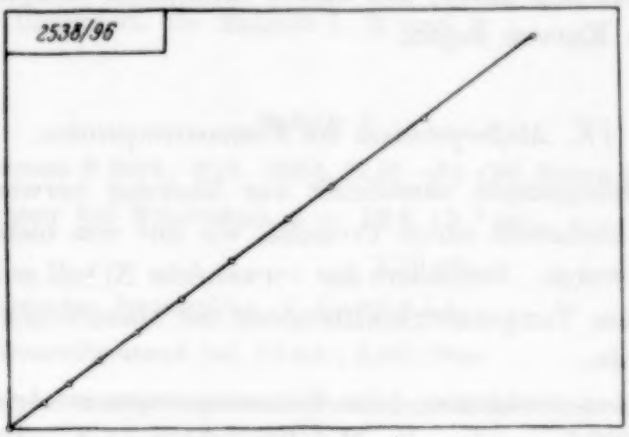


Fig. 5.

Ordinate: gemessene Thermospannung. Abszisse: (Gleichstrom)^2 mal Widerstand für Thermokreuz N 60/*b*.

Thermospannung erhalten. Die Temperatur des Hitzdrahtes mag bei unseren Messungen vielleicht 100^0 C oder weniger gewesen sein.

2. Von den Wolframthermokreuzen wurde die Thermospannung als Funktion der Stromstärke gemessen bei Gleichstrom (vor und nach der Hochfrequenzmessung).

3. Bei der hochfrequenten Messung wurde diese Thermospannung in den Wolframkreuzen konstant gehalten. Nehmen wir an, bei einer gewissen Wellenlänge messen wir im ferromagnetischen Thermokreuz a Millivolt. Aus der Kurve von Fig. 5 liest man das zugehörige Produkt von (Stromstärke)^2 mal Widerstand ab. Die Stromstärke ist aus der Thermospannung in den Wolframkreuzen bekannt. Folgt also der hochfrequente Widerstand R bei dieser Thermospannung a. Aus 1. ist der Gleichstromwiderstand R_0 bei dieser Thermospannung a bekannt. Wir haben somit den Skineffektfaktor R/R_0 für die vorliegende Frequenz und bei der Thermospannung a bestimmt.

4. Aus dem Drahtdurchmesser und dem spezifischen Widerstand bei der Thermospannung a können wir mit Hilfe einer Kurve wie Fig. 4 die Permeabilität bei den vorgegebenen Werten von Frequenz und Stromstärke (bzw. Thermospannung) bestimmen.

Wir haben Sorge getragen, daß sämtliche Einzelmeßfehler für die *Thermospannungen* unterhalb 1% lagen. Demnach ist der Meßfehler des Wechselstromwiderstandes auch höchstens 1%. Die Permeabilität, die quadratisch von diesem Widerstand abhängt, ist somit höchstens 2% falsch. Tatsächlich ergibt sich unten, daß unsere sämtlichen Meßpunkte innerhalb 2% auf glatten Kurven liegen.

IV. Meßergebnisse bei Zimmertemperatur.

Die Verunreinigungen sämtlicher zur Messung verwendeten Metallproben beträgt höchstens einige Promille, wie uns von metallographischer Seite mitgeteilt wurde. Besonders das verwendete Ni soll sehr rein gewesen sein, wie aus dem Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes geschlossen wurde.

Außer der oben erwähnten, beim Vakuumpumpen erfolgten Erwärmung auf 400 bzw. 100^0 C wurden die Metalle nicht vorbehandelt. Allerdings werden bei dieser Erhitzung nicht alle Thermokreuze genau gleich behandelt sein. Auch die mechanische Spannung der Hitzdrähte wird von einem Kreuz zum anderen etwas gewechselt haben. Die Drahtoberflächen können hierbei verschiedenen Gehalt an Kohlenstoff usw. bekommen haben, während die Kristallstruktur (im allgemeinen grob) nicht bei allen Drähten gleich sein wird. Der spezifische Gleichstromwiderstand der Drähte war auch ungleich (vgl. unten). Diesen Unterschieden schreiben wir es zu, daß die *Absolutwerte* der Permeabilität bei verschiedenen Thermokreuzen aus gleichem Material nicht gleich sind. Bekanntlich können sie den *statischen* Permeabilitätswert auch stark beeinflussen. Auf den *Frequenzgang* der Permeabilität üben diese Unterschiede, wie wir zeigen werden, *keinen* auffallenden Einfluß aus.

a) *Messungen mit Eisendrähten.* Wir haben mit Eisendrähten von ungefähr 30 Mikron und von ungefähr 60 Mikron Durchmesser gearbeitet. Mit der zuerstgenannten Drahtsorte wurde zwischen 30 und 80 m Wellenlänge gemessen; mit der zuletztgenannten zwischen 40 und 300 m. Wir geben hier die Meßreihen wieder.

Daß der Gleichstromwiderstand R_0 nicht stets konstant ist, rührt, wie unter 8. des Abschnitts III erwähnt, davon her, daß infolge verschiedenen

Wechselstromwiderstandes R die Drahttemperatur verschieden ist. Die Permeabilität μ wird aus R/R_0 mittels einer Kurve wie Fig. 4 erhalten. Die örtlich größte im Hitzdraht auftretende magnetische Wechselfeldstärke H ist aus dem Strom zu erhalten durch

$$H\,[\text{Gauß}] = \frac{4\,i\,(\text{mA})}{d\,(\text{Mikron})},$$

(i hochfrequente Stromstärke, d Hitzdrahtdurchmesser).

Die Fig. 6 illustriert die Tabelle 1, 2 und 3.

Tabelle 1.

Thermokreuz F 60/4; Wnb. 2624, S. 81—82 (29. November 1930);
Durchmesser des Hitzdrahtes $d = 59{,}6\ 10^{-4}$ cm;
Länge „ „ 1,79 cm;
Hochfrequente Stromstärke $i = 36{,}0$ mA;
Gleichstromwiderstand bei 10 mA: 0,582 Ohm.

Wellenlänge in m λ	Frequenz (Hertz)	Gleichstromwiderstand R_0 (Ohm)	Wechselstromwiderstand R	R/R_0	Permeabilität μ
65	$4{,}62 \cdot 10^6$	0,596	1,62	2,71	132
70	4,29	0,596	1,57	2,62	131
75	4,00	0,596	1,52	2,54	132
80	3,75	0,596	1,49	2,50	136
85	3,53	0,596	1,44	2,41	133
90	3,33	0,596	1,42	2,38	137
92,5	3,24	0,595	1,40	2,35	137
97,5	3,08	0,595	1,37	2,29	136
100	3,00	0,595	1,35	2,27	137
102,5	2,93	0,595	1,34	2,24	137
105	2,86	0,595	1,32	2,22	137
107,5	2,79	0,595	1,31	2,19	137
110	2,73	0,595	1,29	2,17	136
120	2,50	0,595	1,25	2,10	138
128	2,34	0,595	1,22	2,05	139
133	2,26	0,595	1,20	2,02	140
140	2,14	0,594	1,18	1,99	142
147	2,04	0,594	1,14	1,92	138
154	1,95	0,594	1,11	1,88	138
163	1,84	0,594	1,09	1,84	140
172	1,74	0,594	1,070	1,80	140
184	1,63	0,594	1,041	1,75	140
195	1,54	0,594	1,026	1,73	144
224	1,34	0,594	0,976	1,64	146
288	1,042	0,593	0,887	1,49	150
320	0,938	0,593	0,864	1,45	156

Wir haben bei zwei Wellenlängen: 100 und 62 m die Permeabilität als Funktion der hochfrequenten Stromstärke gemessen.

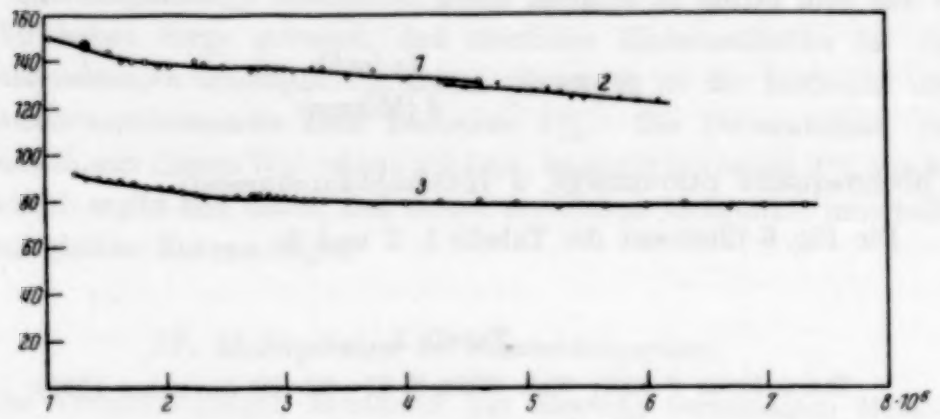


Fig. 6.

Ordinate: Permeabilität. Abszisse: Frequenz in Hertz. Kurve 1: Eisenthermokreuz F 60/4 (Tabelle 1). Kurve 2: Eisenthermokreuz F 30/i (Tabelle 2). Kurve 3: Eisenthermokreuz F 60/6 (Tabelle 3).

Tabelle 2.

Thermokreuz F 30/i; Wnb. 2580, S. 11—12, (23. Oktober 1930);

Durchmesser des Hitzdrahtes $30{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm;

Länge „ „ 1,77 cm;

Hochfrequente Stromstärke 31,1 mA;

Gleichstromwiderstand bei sehr kleiner Stromstärke 2,96 Ohm.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
36,0	$8{,}34 \cdot 10^6$	4,55	6,24	1,37	123
38,0	7,90	4,50	6,08	1,35	123
40,0	7,50	4,46	5,94	1,33	124
44,0	6,82	4,37	5,65	1,29	124
46,0	6,52	4,34	5,54	1,28	124
48,0	6,25	4,31	5,45	1,26	124
51,0	5,88	4,28	5,35	1,25	126
54,3	5,53	4,26	5,25	1,23	128
58,0	5,17	4,22	5,10	1,21	127
63,0	4,76	4,18	4,95	1,18	127
69,5	4,32	4,14	4,81	1,16	130
75,5	3,97	4,10	4,68	1,14	129
82,5	3,64	4,08	4,59	1,12	131
88.5	3,39	4,06	4,51	1,11	130

Tabelle 3.

Thermokreuz F 60/6, Wnb. 2663, S. 1—2; (2. Dezember 1930);
Durchmesser des Hitzdrahtes $59{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm;
Länge „ „ 1,57 cm;
Hochfrequente Stromstärke 36,2 mA;
Gleichstromwiderstand bei 10 mA: 0,508 Ohm.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
41	$7{,}32 \cdot 10^6$	0,527	1,38	2,63	78
43	6,98	0,527	1,35	2,57	78
45	6,67	0,526	1,32	2,51	77
47,5	6,32	0,526	1,30	2,47	79
50	6,00	0,526	1,26	2,41	78
53	5,66	0,525	1,23	2,35	78
57	5,27	0,525	1,19	2,27	78
61	4,92	0,524	1,16	2,21	79
65	4,62	0,524	1,13	2,16	80
70	4,29	0,523	1,091	2,09	80
75	4,00	0,522	1,060	2,03	79
80	3,75	0,522	1,031	1,97	79
85	3,53	0,522	1,001	1,92	80
90	3,33	0,521	0,978	1,88	80
92,5	3,24	0,521	0,969	1,86	81
95	3,16	0,521	0,960	1,84	81
97,5	3,08	0,521	0,953	1,83	82
100	3,00	0,521	0,945	1,81	82
102,5	2,92	0,521	0,932	1,79	82
105	2,86	0,520	0,924	1,78	83
107,5	2,79	0,520	0,917	1,76	83
110	2,73	0,520	0,907	1,74	83
115	2,61	0,520	0,885	1,70	82
120	2,50	0,520	0,875	1,68	82
129	2,33	0,519	0,855	1,65	85
133	2,26	0,519	0,843	1,63	84
140	2,14	0,519	0,827	1,59	85
147	2,04	0,519	0,815	1,57	86
154	1,95	0,518	0,797	1,54	86
163	1,84	0,518	0,777	1,50	86
172	1,74	0,518	0,765	1,48	88
184	1,63	0,518	0,746	1,44	89
195	1,54	0,518	0,732	1,41	89
207	1,45	0,517	0,713	1,38	90
224	1,34	0,517	0,692	1,34	90
242	1,24	0,517	0,679	1,31	92

Die Abhängigkeit der Permeabilität von der Stromstärke ist nach den Tabellen 4 und 5 beim Thermokreuz F 60/6 für 100 und 62 m Wellenlänge nicht ganz die gleiche. Wir haben deshalb auch bei sehr kleiner Stromstärke an diesem Thermokreuz die Permeabilität als Funktion der Frequenz gemessen.

Tabelle 4.

Thermokreuz F 60/6; Wnb. 2663, S. 45—46 (8. Dezember 1930);
Wellenlänge 100 m; Frequenz $3 \cdot 10^6$ Hertz;
Drahtdaten vgl. Tabelle 3.

Hochfreqente Stromstärke mA	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
50,0	0,523	1,004	1,92	94
48,0	0,522	0,988	1,89	91
46,0	0,521	0,985	1,89	91
44,0	0,520	0,978	1,88	90
42,0	0,519	0,973	1,87	89
40,0	0,518	0,965	1,86	87
38,0	0,517	0,958	1,85	86
36,0	0,517	0,954	1,84	85
34,0	0,516	0,945	1,83	83
32,0	0,515	0,944	1,83	83
30,0	0,515	0,935	1,82	82
28,0	0,514	0,928	1,81	81
26,0	0,514	0,926	1,80	80
24,0	0,513	0,924	1,80	79
22,0	0,513	0,920	1,79	79
20,0	0,512	0,905	1,77	77
18,0	0,512	0,908	1,77	77
14,0	0,511	0,899	1,76	75
10,0	0,510	0,890	1,74	74

Tabelle 5.

Thermokreuz F 60/6; Wnb. 2663, S. 41—42 (6. Dezember 1930);
Wellenlänge 62 m; Frequenz $4{,}84 \cdot 10^6$ Hertz;
Drahtdaten vgl. Tabelle 3.

Hochfrequente Stromstärke mA	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
50,1	0,523	1,23	2,35	92
47,9	0,522	1,21	2,32	91
46,0	0,521	1,21	2,32	91
41,9	0,519	1,18	2,28	85
40,0	0,518	1,18	2,28	85
38,0	0,517	1,17	2,26	83
36,2	0,517	1,16	2,24	82
34,0	0,516	1,15	2,22	80
30,0	0,515	1,14	2,21	79
28,0	0,514	1,14	2,22	79
24,0	0,513	1,106	2,16	75
20,0	0,512	1,074	2,10	70
16,0	0,511	1,067	2,08	68
14,0	0,511	1,047	2,05	66
12,0	0,511	1,055	2,06	67
8,0	0,510	1,031	2,02	64

Tabelle 5a.

Thermokreuz F 60/6; Wnb. 2693, S. 1 (22. Dezember 1930);

Drahtdaten Tabelle 3;

Hochfrequente Stromstärke 12,0 mA.

$\lambda_{(m)}$	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	n
90	$3{,}33 \cdot 10^6$	0,505	0,869	1,721	63,5
95	3,16	0,505	0,851	1,683	63,2
97,5	3,08	0,505	0,839	1,661	62,8
100	3,00	0,505	0,822	1,628	61,6
102,5	2,92	0,505	0,815	1,612	61,7
105	2,86	0,505	0,810	1,603	62,5
107,5	2,79	0,505	0,809	1,601	63,8
110	2,73	0,505	0,799	1,582	63,5

Aus der Messung geht hervor, daß auch bei dieser kleinen Stromstärke (der Effektivwert der örtlich größten magnetischen Feldstärke ist etwa 0,8 Gauß) die Permeabilität innerhalb des gemessenen Frequenzbereichs

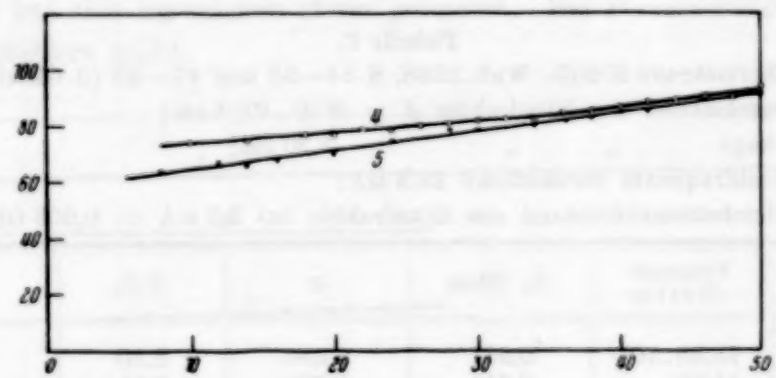


Fig. 7.

Ordinate: Permeabilität. Abszisse: hochfrequente Stromstärke in Milliampere durch Hitzdraht. Kurve 4: Eisenthermokreuz F 60/6 (Tabelle 4); Frequenz $3 \cdot 10^6$ Hertz. Kurve 5: Eisenthermokreuz F 60/6 (Tabelle 5); Frequenz $4{,}84 \cdot 10^6$ Hertz.

innerhalb $\pm$ 1,5% *auf einer Geraden* liegt. Der Meßfehler beträgt, diesem Ergebnis gemäß, bei der vorliegenden Messung nur etwa die Hälfte des höchsten von uns zugelassenen Wertes (2%).

Vgl. zu den Tabellen 3, 4 und 5a die Bemerkung am Ende vom Abschnitt VI.

b) Die nachfolgenden Zahlen fanden wir für *Nickel*.

Tabelle 6.

Thermokreuz N 60/*e*; Wnb. 2663, S. 48 (8. Dezember 1930);
Durchmesser des Hitzdrahtes $d = 60{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm;
Länge „ „ 2,96 cm;
Hochfrequente Stromstärke $i = 36{,}0$ mA;
Gleichstromwiderstand bei 10 mA = 0,775 Ohm.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
95	$3{,}16 \cdot 10^6$	0,802	0,925	1,153	19,3
90	3,33	0,803	0,939	1,170	19,4
85	3,53	0,803	0,954	1,188	19,3
80	3,75	0,804	0,968	1,204	19,1
75	4,00	0,804	0,989	1,231	19,3
70	4,29	0,805	1,010	1,254	19,1
66	4,55	0,806	1,032	1,281	19,3
63	4,76	0,807	1,050	1,300	19,2
59	5,09	0,807	1,075	1,331	19,3
55	5,46	0,808	1,096	1,356	18,8
51	5,88	0,810	1,143	1,412	19,3
47	6,39	0,811	1,179	1,451	18,9
43,5	6,90	0,812	1,216	1,498	18,9
40	7,50	0,815	1,279	1,569	19,4

Tabelle 7.

Thermokreuz N 60/*b*; Wnb. 2538, S. 54—55 und 47—49 (3. Oktober 1930);
Durchmesser des Hitzdrahtes $d = 60{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm;
Länge „ „ 2,30 cm;
Hochfrequente Stromstärke 23,3 mA;
Gleichstromwiderstand des Hitzdrahtes bei 5,3 mA = 0,603 Ohm.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
26,4	$11{,}36 \cdot 10^6$	0,611	1,286	2,10	25,0
27,2	11,03	0,611	1,260	2,06	24,6
28,3	10,60	0,611	1,242	2,04	25,0
29,2	10,27	0,610	1,221	2,00	24,7
30.0	10,0	0,610	1,208	1,98	24.7
32,6	9,20	0,610	1,160	1,90	24,5
34,6	8,68	0,610	1,138	1,86	24,9
37,5	8,00	0,609	1,090	1,79	24,4
42,0	7,14	0,609	1,038	1,71	24,8
49,5	6,06	0,608	0,965	1,59	24,4
52	5,77	0,608	0,948	1.56	24,5
60	5,00	0,608	0,893	1,47	24,7
64	4,69	0,608	0,863	1,42	24,2
68	4,41	0,608	0,844	1,39	24,4
77,5	3,87	0,607	0,796	1,31	24,1
85	3,53	0,607	0,773	1,27	24,2
92,5	3,24	0,607	0,753	1,24	24,2
101	2,97	0,607	0,736	1,21	24,4

Auch beim Nickel haben wir bei einer festen Wellenlänge die Permeabilität als Funktion der hochfrequenten Stromstärke und somit der magnetischen Wechselfeldstärke gemessen.

Tabelle 8.

Thermokreuz N 60/*b*; Wnb. 2538, S. 81 und 88; Wellenlänge 51,5 m; Frequenz $5{,}82 \cdot 10^6$ Hertz; Drahtdaten vgl. Tabelle 7.

Hochfrequente Stromstärke mA	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
38,3	0,636	1,005	1,58	26,2
29,4	0,626	0,979	1,56	25,1
23,3	0,622	0,987	1,59	25,6
17,0	0,618	0,969	1,57	25,0
16,8	0,609	0,961	1,58	24,9
13,0	0,607	0,953	1,57	24,6
9,2	0,605	0,945	1,56	24,2

Die ersten vier Daten aus Tabelle 8 sind am 6. Oktober, die letzten drei am 14. Oktober gemessen. Der spezifische Gleichstromwiderstand des Kreuzes hat sich inzwischen etwas geändert. Die Permeabilität innerhalb des Meßfehlers nicht.

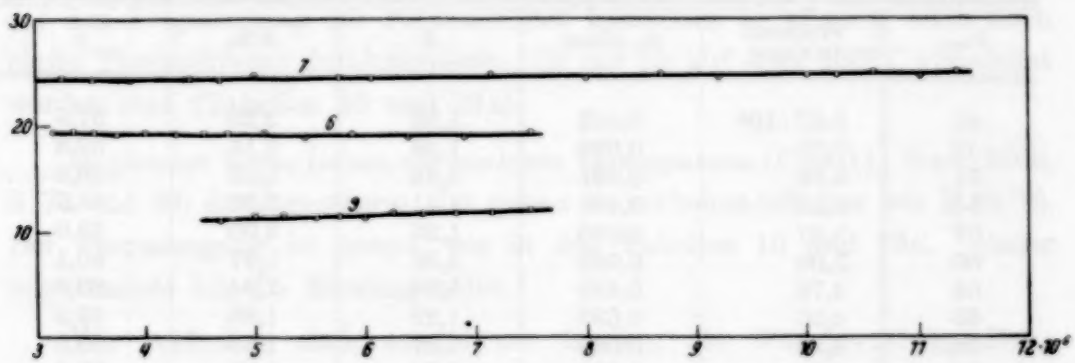


Fig. 8.
Ordinate: Permeabilität. Abszisse: Frequenz in Hertz. Kurve 6: Nickelthermokreuz N 60/*e* (Tabelle 6). Kurve 7: Nickelthermokreuz N 60/*b* (Tabelle 7). Kurve 9: Kobaltthermokreuz K 60/*a* (Tabelle 9).

c) Beim *Kobalt* haben wir mit Draht von ungefähr 60 Mikron Durchmesser nur das Gebiet von 40 bis 60 m Wellenlänge durchgemessen. Bei längeren Wellen wurde der Unterschied zwischen hochfrequentem Widerstand und Gleichstromwiderstand und damit die Meßgenauigkeit zu gering.

Tabelle 9.

Thermokreuz Kb 60/*a*; Wnb. 2663, S. 30 (8. Dezember 1930);
Durchmesser des Hitzdrahtes $d = 60{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm;
Länge „ „ 3,20 cm;
Hochfrequente Stromstärke 36,0 mA;
Gleichstromwiderstand des Hitzdrahtes bei 5,00 mA: 1,321 Ohm.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
40,0	$7{,}50 \cdot 10^6$	1,364	1,551	1,138	12,1
42,0	7,15	1,363	1,531	1,122	11,8
44,0	6,82	1,363	1,515	1,111	11,7
46,0	6,52	1,363	1,503	1,103	11,7
48,0	6,25	1,363	1,494	1,096	11,8
50,0	6,00	1,363	1,479	1,083	11,3
52,0	5,77	1,362	1,469	1,078	11,4
54,0	5,56	1,362	1,461	1,072	11,3
57,0	5,27	1,361	1,453	1,068	11,6
60,0	5,00	1,361	1,443	1,060	11,5
64,0	4,69	1,361	1,428	1,049	11,0

Tabelle 10.

Eisenthermokreuz F 60/12; Wnb. 2693, S. 32 — 33 (3. Januar 1931);
Durchmesser des Hitzdrahtes $d = 60{,}0 \cdot 10^{-14}$ cm;
Länge „ „ 2,07 cm;
Hochfrequente Stromstärke 36,0 mA;
Gleichstromwiderstand des Hitzdrahtes bei 10 mA = 0,669 Ohm.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
45	$6{,}67 \cdot 10^6$	0,692	1,52	2,20	57,9
48	6,25	0,692	1,48	2,14	57,3
51	5,88	0,691	1,45	2,09	58,6
54	5,56	0,690	1,41	2,04	58,5
57	5,27	0,690	1,38	2,00	59,0
60	5,00	0,689	1,36	1,97	60,1
63	4,76	0,689	1,34	1,94	60,6
66	4,55	0,689	1,29	1,88	59,2
68,5	4,38	0,689	1,27	1,85	59,5
73	4,11	0,688	1,24	1,80	59,5
77	3,90	0,688	1,21	1,75	58,5
81	3,70	0,687	1,18	1,71	58,4
85	3,53	0,687	1,16	1,69	58,7
90	3,33	0,686	1,13	1,65	59,0
95	3,16	0,686	1,10	1,61	58,7
100	3,00	0,685	1,078	1,57	58,5
105	2,83	0,685	1,053	1,54	58,5
110	2,73	0,685	1,037	1,51	58,9
115	2,61	0,685	1,020	1,49	59,4
120	2,50	0,684	0,999	1,46	59,3
125	2,40	0,684	0,984	1,44	59,6
133	2,26	0,684	0,964	1,41	60,5
142	2,11	0,683	0,943	1,38	61,2

Tabelle 10a.

Thermokreuz F 60/12; Wnb. 2693, S. 53 (9. Januar 1931);
Drahtdaten Tabelle 10;
Hochfrequente Stromstärke 12,0 mA.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
75	$4{,}00 \cdot 10^6$	0,667	1,129	1,69	50,5
80	3,75	0,667	1,110	1,66	51,7
85	3,53	0,667	1,092	1,64	53,1
87,5	3,43	0,667	1,082	1,62	53,3
90	3,33	0,667	1,074	1,61	54,1
92,5	3,24	0,667	1,059	1,59	53,8
95	3,16	0,667	1,054	1,58	54,6
97,5	3,08	0,667	1,041	1,56	54,5
100	3,00	0,667	1,033	1,549	55,1
102,5	2,93	0,667	1,022	1,532	55,0
105	2,86	0,667	1,016	1,521	55,3
107,5	2,79	0,667	1,000	1,500	55,0
110	2,73	0,667	0,995	1,491	55,3
112,5	2,66	0,667	0,982	1,472	55,0
115	2,61	0,667	0,970	1,452	54,5
120	2,50	0,667	0,952	1,428	54,8
92,5	3,24	0,667	1,062	1,593	54,2

d) Während alle oben erwähnten Thermokreuze auf etwa 400° C vorerhitzt waren, haben wir, um einen etwaigen Einfluß der Vorerwärmung auf den *Frequenzgang* der Permeabilität feststellen zu können, auch noch einige Thermokreuze durchgemessen, die nur bis auf etwa 100° C vorerhitzt worden sind (Tabellen 10 und 10a).

In gleicher Weise haben wir noch ein Thermokreuz (F 60/11; Wnb. 2693, S. 75 und 89) durchgemessen, das genau so vorbehandelt war wie F 60/12. Der Frequenzgang ist genau, wie in den Tabellen 10 und 10a. Daher reproduziere ich die Messung nicht.

Wir schließen, daß, soweit wir fanden, die Wärmevorbehandlung von Eisendraht im hier gemessenen Intervall ohne Einfluß auf den *Frequenzgang* der Permeabilität ist. Dies Ergebnis hielt uns davon ab, Messungen mit schwach vorerhitztem Draht bei Nickel und Kobalt auszuführen.

Was den Zeitaufwand für Messungen nach unserer Methode betrifft, sei bemerkt, daß eine Meßreihe, wie z. B. Tabelle 8 zeigt, einen ganzen Tag (8 Arbeitsstunden) erfordert. Messungen wie in den Tabellen 4 und 5 sind zeitraubender wegen der oft mit verschiedenen Galvanometerschleifen auszuführenden Eichungen. Diese Angaben gelten für den Fall, daß alle

Vorbereitungen und Kontrollmessungen bereits fertig vorliegen. Die Ausarbeitung der Messungen erfordert etwa die halbe Zeit wie die Messungen selber.

Die größte verwendete Thermospannung war etwa 10 Millivolt, die kleinste etwa 10^{-6} Volt.

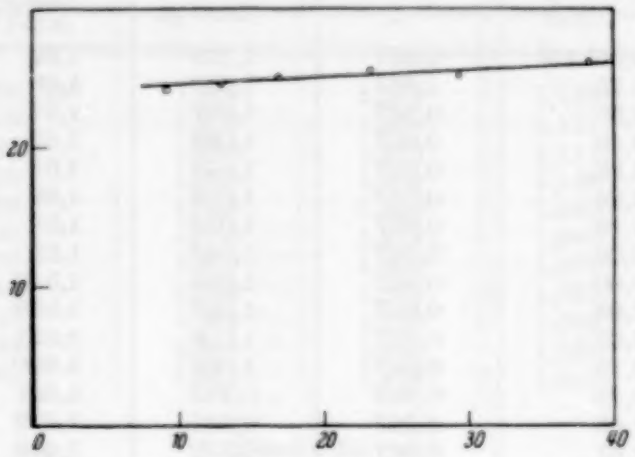


Fig. 9.

Ordinate: Permeabilität. Abszisse: hochfrequente Stromstärke in Milliampere durch Hitzdraht für die Frequenz $5{,}82 \cdot 10^6$ und das Thermokreuz N 60/*b* (Tabelle 8).

V. Messungen in flüssiger Luft.

Unser Verfahren eignet sich dazu, den Einfluß der Temperatur auf die Hochfrequenzpermeabilität zu untersuchen. Da man erwarten kann, daß etwaige Anomalien der Permeabilität bei sehr niedriger Temperatur deutlicher sein werden als bei Zimmertemperatur*, schienen uns Messungen in flüssiger Luft wertvoll.

Wir haben die drei Thermokreuze der Fig. 2 in einem Gefäß mit flüssiger Luft angeordnet und, nachdem das Temperaturgleichgewicht sich eingestellt hatte, genau wie oben beschrieben die Permeabilität gemessen.

Wie aus den Tabellen 11 und 12 ersichtlich, tritt auch bei dieser niedrigen Temperatur innerhalb der Meßfehler keine Anomalie der Permeabilität bei irgendeiner Frequenz innerhalb unseres Meßgebietes auf. Die größte magnetische Wechselfeldstärke (Effektivwert) lag hier bei etwa 4 Gauß.

---

* Diese Vermutung findet sich bei J. Dorfman, Einige Bemerkungen zur Kenntnis des Mechanismus magnetischer Erscheinungen. ZS. f. Phys. **17**, 98, 1923. Derselbe, Magnetonzahlen und Atombau. ZS. f. Phys. **23**, 286, 1924. Leigh Page, Magnetization in weak fields as a Function of Frequency. Phys. Rev. **21**, 456, 1923.

Tabelle 11.

Temperatur der flüssigen Luft

Eisen-Thermokreuz F 60/6; Wnb. 2693, S. 22 — 23 (24. Dezember 1930);
Drahtdaten Tabelle 3;
Hochfrequente Stromstärke 58,0 mA;
Gleichstromwiderstand des Hitzdrahtes bei 15,0 mA = 0,103 Ohm.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0 (Ohm)	R	R/R_0	μ
45	$6{,}67 \cdot 10^6$	0,112	0,667	5,94	107
48	6,25	0,112	0,645	5,75	105
51	5,88	0,112	0,624	5,59	105
54	5,56	0,111	0,609	5,45	106
57	5,27	0,111	0,591	5,32	106
60	5,00	0,111	0,576	5,20	106
63	4,76	0,111	0,561	5,07	105
66	4,55	0,111	0,548	4,96	105
69	4,35	0,110	0,536	4,85	104
73	4,11	0,110	0,520	4,72	104
77	3,90	0,110	0,505	4,59	103
81	3,70	0,110	0,495	4,51	104
85	3,53	0,110	0,483	4,41	104
90	3,33	0,109	0,466	4,25	102
95	3,16	0,109	0,453	4,15	102
100	3,00	0,109	0,441	4,05	101
106	2,83	0,109	0,427	3,93	100
112	2,68	0,109	0,415	3,82	99
119	2,52	0,108	0,400	3,69	98
126	2,38	0,108	0,392	3,62	99
133	2,26	0,108	0,382	3,53	99
141	2,13	0,108	0,370	3,43	99
151	1,99	0,108	0,358	3,32	98
166	1,81	0,108	0,343	3,19	99
180	1,67	0,107	0,330	3,07	99
202	1,49	0,107	0,312	2,91	99
218	1,38	0,107	0,304	2,85	101
240	1,24	0,107	0,288	2,70	99

Durch den kleinen spezifischen Widerstand der Eisen- und Nickeldrähte ist bei dieser niedrigen Temperatur der Skineffekt viel mehr ausgeprägt als bei Zimmertemperatur. Hierdurch war es z. B. beim Nickel möglich, die Messungen bis über 200 m Wellenlänge auszudehnen, während wir bei Zimmertemperatur nach der langwelligen Seite nur bis etwa 100 m gehen konnten.

Wir dachten zunächst, durch dieses Mittel auch beim Kobalt (Tabelle 9) das Meßgebiet bedeutend erweitern zu können, was hier sehr erwünscht wäre. Während bei Zimmertemperatur (19° C) und 40 mA Gleichstrom durch den Hitzdraht der Gleichstromwiderstand 1,37 Ohm betrug, war dieser Widerstand in flüssiger Luft und bei 52 mA nur auf 0,911 Ohm gesunken. Hierdurch können wir auch in flüssiger Luft kein bedeutend

Tabelle 12.

Temperatur der flüssigen Luft.

Nickel-Thermokreuz N 60/e; Wnb. 2693, S. 78—79 (14. Januar 1931);
Drahtdaten Tabelle 6;
Hochfrequente Stromstärke 52,0 mA;
Gleichstromwiderstand bei 10 mA = 0,139 Ohm.

λ (m)	Frequenz (Hertz)	R_0	R	R/R_0	μ
45	$6{,}67 \cdot 10^6$	0,150	0,344	2,29	9,6
48	6,25	0,150	0,332	2,22	9,5
51	5,88	0,150	0,325	2,17	9,6
54	5,56	0,149	0,315	2,11	9,6
57	5,27	0,149	0,305	2,05	9,5
60	5,00	0,149	0,299	2,01	9,5
63	4,76	0,149	0,293	1,97	9,5
66	4,55	0,148	0,288	1,94	9,6
69	4,35	0,148	0,281	1,89	9,5
73	4,11	0,148	0,272	1,83	9,3
77	3,90	0,148	0,265	1,79	9,4
81	3,70	0,148	0,257	1,74	9,1
85	3,53	0,148	0,252	1,71	9,1
90	3,33	0,147	0,247	1,67	9,1
95	3,16	0,147	0,241	1,64	9,2
100	3,00	0,147	0,236	1,61	9,2
105	2,86	0,147	0,230	1,57	9,1
110	2,73	0,147	0,225	1,53	9,1
115	2,61	0,147	0,222	1,51	9,2
120	2,50	0,146	0,217	1,47	9,0
125	2,40	0,146	0,212	1,45	9,0
133	2,26	0,146	0,207	1,42	9,1
142	2,11	0,146	0,202	1,38	9,2
151	1,99	0,146	0,198	1,36	9,1
166	1,81	0,146	0,190	1,31	9,3
180	1,67	0,145	0,184	1,27	9,1
202	1,49	0,145	0,179	1,23	9,3
218	1,38	0,145	0,174	1,20	9,3

größeres Wellenlängengebiet als in Tabelle 9 bei unseren Kobaltthermokreuzen durchmessen, so daß wir von dieser Messung abgesehen haben.

VI. Messungen in einem konstanten Magnetfeld.

Unser Meßverfahren erlaubt, den Einfluß eines zusätzlichen konstanten Magnetfeldes auf die Hochfrequenzpermeabilität zu untersuchen. Hierzu haben wir die drei Thermokreuze aus Fig. 2 zwischen den flachen Polen (Durchmesser 8,4 cm, Abstand 2,4 cm) eines Boasmagneten* angeordnet und die Permeabilität wie oben beschrieben gemessen. Wir haben bei Zimmertemperatur (18° C) beobachtet.

* H. Boas u. Th. Pederzani, Über einen neuen Elektromagneten. ZS. f. Phys. **19**, 351, 1923.

Tabelle 13.

Eisenthermokreuz F 60/6; Wnb. 2693, S. 54—55 (9. Januar 1931);
Drahtdaten Tabelle 3;
Hochfrequente Stromstärke 12,0 mA;
Stromstärke durch Magnetspulen (Serie) 3 Amp.;
Magnetische Feldstärke im homogenen Gebiet 2600 Gauß;
Stand: Längsachse des Eisendrahtes senkrecht zu den Kraftlinien.

λ(m)	Frequenz (Hertz)	R_0	R	R/R_0	μ
80	$3{,}75 \cdot 10^6$	0,506	0,698	1,38	33,5
85	3,53	0,506	0,690	1,36	34,6
87,5	3,43	0,506	0,677	1,34	34,0
90	3,33	0,506	0,672	1,33	34,3
92,5	3,24	0,506	0,665	1,31	34,0
95	3,16	0,506	0,658	1,30	34,2
97,5	3,08	0,506	0,650	1,28	33,8
100	3,00	0,506	0,642	1,27	33,5
102,5	2,93	0,506	0,633	1,25	32,9
105	2,86	0,506	0,622	1,23	32,3
107,5	2,79	0,506	0,627	1,24	33,4
110	2,73	0,506	0,616	1,22	32,4
112,5	2,66	0,506	0,617	1,22	32,9
115	2,61	0,506	0,607	1,20	32,4

Tabelle 14.

Eisenthermokreuz F 60/6; Wnb. 2693, S. 39 (5. Januar 1931);
Drahtdaten Tabelle 3;
Hochfrequente Stromstärke 12,0 mA;
Wellenlänge 100 m;
Stand Tabelle 13.

Stromstärke durch Magnetspulen Amp.	Feldstärke (Gauß)	R_0	R	R/R_0	μ
0	0	0,507	0,794	1,565	56,5
3	2600	0,507	0,630	1,242	31,4
6	4400	0,507	0,567	1,118	20,8
9	5100	0,507	0,542	1,070	15,8
15	8300	0,507	0,529	1,042	11,9

Aus diesen beiden Tabellen geht hervor, daß auch im Magnetfeld keinerlei Anomalie der Permeabilität bei $\lambda = 100$ m vorhanden ist.

Bekanntlich hängt die Thermospannung bei ferromagnetischem Material von der Feldstärke ab*. Wir haben bei unseren drei Thermokreuzen (F 60/6 nebst 2 Wolframkreuzen) diesen Einfluß weit unterhalb 1% (die Meßgenauigkeit) gefunden. Auch der Einfluß der Feldstärke auf den Gleichstromwiderstand* war für unsere Messung vernachlässigbar klein.

* L. L. Campbell, Galvanomagnetic and thermomagnetic effects. New York, Longmans, Green Co., 1923.

Daß der hochfrequente Widerstand aus den Tabellen 4, 5a und 14 ohne Magnetfeld verschieden ist, schreiben wir einer inzwischen stattgefundenen allmählichen Oberflächenänderung des Materials (vielleicht durch Gasadsorption) zu. Bekanntlich bildet der hochfrequente Widerstand ein vorzügliches Mittel, um solche Oberflächenänderungen festzustellen*. Übrigens ist das Thermokreuz inzwischen in flüssiger Luft gewesen.

VII. Diskussion.

Grundsätzlich kann zu unserer Auswertungsmethode der Messung mehreres bemerkt werden. Hier sollen einige besonders hervortretende Punkte erwähnt werden.

1. Die bei der Auswertung benutzte Skineffektformel (Fig. 4) ist abgeleitet unter der Voraussetzung, daß die Permeabilität nicht von der Feldstärke abhängt und daß das Material keine Hysterese aufweist. Keine dieser Voraussetzungen ist in Wirklichkeit erfüllt. Zur ersten Voraussetzung kann bemerkt werden, daß in einem ziemlich großen Feldstärkengebiet, das unsere Messungen einschließt, wie wir fanden (Tabellen 4 und 5), die Permeabilität nicht *stark* von der Feldstärke abhängt. Zur zweiten Voraussetzung bedenke man, daß die Hysterese sich *wohl* im gemessenen hochfrequenten Widerstand R geltend macht. Nur bei der Berechnung von μ aus R/R_0 ist sie vernachlässigt. Wenn also eine Anomalie in der Hysterese innerhalb unseres Frequenzgebietes auftreten würde, müßten wir dies im Frequenzgang von R/R_0 erkennen. Tatsächlich liegen aber die *Meßpunkte* für diese Größe *innerhalb* 1% *auf einer glatten Kurve.* Obwohl prinzipiell erwähnenswert, sind beide genannten Voraussetzungen für unseren Zweck nicht wesentlich.

2. In Wirklichkeit wird die Permeabilität, außer von der Feldstärke, auch von der Temperatur abhängen. Dies muß bei unseren Messungen beachtet werden, denn der Draht (namentlich der dünne Eisendraht aus Tabelle 2) hat tatsächlich nicht bei allen Frequenzen bei konstanter Stromstärke denselben Gleichstromwiderstand, was auf eine steigende Erwärmung nach der Seite der höheren Frequenzen hinweist. Hierzu kann bemerkt werden, daß dieser Temperatureffekt keine bedeutende Rolle spielt, wie aus Tabelle 1 hervorgeht. Denn hier ist offenbar *keine* verschiedene Temperatur bei verschiedenen Frequenzen vorhanden, wie aus dem konstanten Gleichstromwiderstand R_0 folgt. Trotzdem ist der Frequenzgang der Permeabilität der gleiche wie in Tabelle 2. Die geringe Steigerung der Permeabilität

* H. Dobretsberger, Untersuchung des Einflusses adsorbierter Gase auf den Hochfrequenzwiderstand eines Pt-Drahtes. ZS. f. Phys. **65**, 334, 1930.

mit zunehmender Frequenz bei einem Nickelkreuz (Tabelle 7) und dem Kobaltkreuz (Tabelle 9) mag vielleicht von diesem Temperatureffekt herrühren.

3. In einigen Kurven tritt eine Abnahme der Permeabilität mit steigender Frequenz auf. Es fragt sich, ob dies reell oder durch unser Auswertungsverfahren vorgetäuscht ist. Hierbei kommen nach dem eben Gesagten die beiden unter 1. erwähnten Voraussetzungen in Betracht.

Der erste dieser Punkte (Abhängigkeit der Permeabilität von der Feldstärke) führt nach unserem Auswertungsverfahren bei höherer Frequenz auf einen *zu großen* Permeabilitätswert, verursacht also eine Abweichung von gerade entgegengesetztem Sinne wie der gemessene Frequenzgang. Denn bei kürzeren Wellen ist der Skineffekt mehr ausgeprägt, wodurch in den Drahtteilen, die wesentlich zum hochfrequenten Widerstand beitragen, eine größere Feldstärke herrscht als bei längeren Wellen und folglich nach den Tabellen 4, 5 und 8 eine *größere* Permeabilität.

Die Hysterese ist ein *Volumeneffekt*. Folglich ist ihr Einfluß auf den Hochfrequenzwiderstand wegen des stärkeren Skineffektes bei kürzeren Wellenlängen kleiner. Tatsächlich würde also bei merklicher Hysterese ein Frequenzgang der Permeabilität, in gleichem Sinne wie wir gemessen haben, auch bei in Wirklichkeit konstanter mittlerer Permeabilität durch unser Auswertungsverfahren vorgetäuscht werden. Eine Scheidung der Hysterese und der echten Permeabilität ist aus unseren Messungen nicht in eindeutiger Weise möglich. Doch läßt sich sagen, daß für den Zweck, das Vorhandensein von etwaigen Anomalien zu prüfen, diese Effekte unwesentlich sind.

4. Dadurch, daß der verwendete Draht nicht ganz rund gewesen sein wird, gilt die Skineffektformel (Fig. 4), die für runde Drahtquerschnitte abgeleitet ist, nicht streng. Vor kurzem wurde ein Näherungsverfahren ausgearbeitet*, das gestattet, den Skineffekt in zylindrischen Leitern von beliebiger Querschnittsform durchzurechnen. Wir haben uns davon überzeugt, daß Unrundheiten, wie sie bei Drähten der hier verwendeten Art vorkommen, in unserem Frequenzgebiet keinen nennenswerten Einfluß auf den Skineffektfaktor haben**.

Nachdem wir gezeigt haben, daß der gemessene Frequenzgang der Permeabilität nicht derart durch unser Auswertungsverfahren beeinflußt

* M. J. O. Strutt, Berechnung der Impedanz zylindrischer Leiter von beliebiger Querschnittsform, Elektrische Nachr.-Technik 1931 (im Erscheinen).

** Für die Unrundheit dünner gezogener Drähte und ihre Messung vgl.: I. Runge, Ein optisches Mikrometer, Techn. Wiss. Abhand. a. d. Osram-Konz., S. 165 (Berlin, Springer, 1930) und Querschnittsbestimmung aus Durchmessermessungen, ebenda S. 170.

wird, daß hierdurch etwaige Anomalien verdeckt würden, müssen wir feststellen, daß bei keiner unserer Messungen innerhalb des höchstens 2% betragenden Meßfehlers in der Permeabilität eine merkbare Anomalie auftritt. Insbesondere haben wir an Eisendrähten einen völlig glatten Verlauf der Permeabilitätskurve zwischen 10^6 und 10^7 Hertz gefunden und bei Nickel zwischen $1{,}2 \cdot 10^7$ und $1{,}4 \cdot 10^6$ Hertz.

Erwähnenswert ist, daß wir zu Anfang unserer insgesamt durch etwa 6 Monate hindurch fortgesetzten Messungen auch häufig Maxima der Permeabilitätskurven fanden. Beim allmählichen Ausschalten der Meßfehler verschwanden diese.

Über die Ursachen der von anderen Forschern im hier untersuchten Frequenzgebiet gefundenen Anomalien könnten wir nur Vermutungen vorbringen. Vielleicht gibt die vorliegende Arbeit Anlaß dazu, diese interessanten Fragen weiter experimentell zu untersuchen.

Zur Theorie sei bemerkt, daß die Abnahme der Permeabilität mit der Frequenz eigentlich experimentell bereits bei niedrigen Frequenzen (etwa 10^9 Hertz) beginnt als aus der jetzigen theoretischen Auffassung folgen würde (etwa 10^{13} Hertz). Uns scheint eine Erweiterung der Theorie in dieser Hinsicht wünschenswert.

Herrn N. S. Markus danke ich herzlich für seine wertvolle Hilfe bei dieser Arbeit.

VIII. Zusammenfassung.

Unter Benutzung von Hochvakuumthermokreuzen haben wir eine Meßmethode entwickelt, welche gestattet, die Permeabilität von Eisen, Nickel und Kobalt zwischen 10^6 und 10^7 Hertz bei Feldstärken zwischen einigen Zehntel und einigen Gauß mit einem maximalen Fehler von 2% zu messen. Innerhalb des erwähnten Frequenzgebietes fanden wir im allgemeinen eine langsame Abnahme der Permeabilität mit zunehmender Frequenz. Irgendwelche Anomalien der Permeabilität bei Frequenzen im obigen Intervall traten nicht auf. Wir haben die Permeabilität im angegebenen Intervall der Frequenz und Wechselfeldstärke auch in flüssiger Luft und in einem konstanten Magnetfeld bis maximal etwa 9000 Gauß gemessen. Auch hierbei trat innerhalb unserer Fehlergrenzen keine Anomalie auf. Einen Einfluß der Wärmevorbehandlung von Eisendrähten auf den *Frequenzgang* der Permeabilität haben wir nicht feststellen können. Die Messungen des *Frequenzganges* fanden bei örtlich größten magnetischen Feldstärken im Ferromagnetikum zwischen etwa 0,8 und 3,5 Gauß (Effektivwert der Wechselfeldstärke) statt.

Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente gemessen mit dem Elektronenzählrohr*.

Von **H. Neufeldt** in Kiel.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Februar 1931.)

Es wird eine Methode beschrieben, die es ermöglicht, mit dem Elektronenzählrohr spektroskopische Absorptionsmessungen mit erheblicher Genauigkeit im Gebiete langwelliger Röntgenstrahlung von 15 bis etwa 50 Å durchzuführen. Es wurden bei den Elementen O, N, C und Cr scharf ausgeprägte Feinstrukturkanten nachgewiesen, die durch Doppelübergänge zu deuten sind. Die Kanten wurden genau gemessen und sind graphisch und tabellarisch wiedergegeben.

Einleitung.

Vergleicht man das in dieser Arbeit zum Nachweis der Röntgenstrahlung benutzte Zählverfahren** mit den bisher ausschließlich angewandten Methoden der photographischen Schwärzungsmessung bzw. der Ionisationsmethode, so ist folgendes zu sagen: Bei der photographischen Platte lassen sich quantitative Untersuchungen in dem hier in Betracht kommenden Wellenlängenbereich nur durch Aufnahmen über sehr lange Zeiten ausführen, was eine weitgehende Konstanz der Versuchsbedingungen erfordert. Andererseits ist auch gegenüber Ionisationsmessungen der Vorteil einer Zählmethode sehr erheblich, was folgender Vergleich klarmachen möge. Es werde eine Röntgenstrahlung durch etwa 300 Volt erregt; dieses entspricht einer Grenzwellenlänge des Bremsspektrums von rund 41 Å. Unter Zugrundelegung der Ionisierungsarbeit von 30 e-Volt pro Ionenpaar würden also von jedem ausgelösten Photoelektron rund zehn Ionenpaare bzw. eine Ladung von $1{,}6 \cdot 10^{-18}$ Coulomb erzeugt werden. Nimmt man an, daß ein Ionisationsstrom von etwa 10^{-16} Amp. mit den feinsten elektrometrischen Methoden noch nachweisbar ist, so müßten mindestens 100 Photoelektronen pro Sekunde in der Kammer ausgelöst werden, um einen meßbaren Effekt zu erzielen. Dagegen war es mit dem Elektronenzählrohr noch ohne weiteres möglich, das Auftreten von 0,1 Photoelektron pro Sekunde nachzuweisen, was einer Stromstärke von 10^{-20} Amp. entspricht. Das Elektronenzählrohr ist also ein sehr brauchbares Instrument, um energetische Vergleichsmessungen langwelliger Röntgenstrahlung auszuführen.

* Tübinger Dissertation.

** Über die hohe Empfindlichkeit des Elektronenzählrohres bei γ-Strahlmessungen siehe H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; H. Neufeldt, ebenda **30**, 494, 1929.

§ 1. Übersicht über die früheren Meßresultate.

Bei den älteren Meßmethoden, welche zum Ziele hatten, von kurzen Wellen her in das Gebiet von 1 bis 1000 Å einzudringen, wurde entweder das gefilterte Bremsspektrum oder die Eigenstrahlung bestimmter Elemente benutzt.

Holweck* untersuchte mit Hilfe einer Ionisationskammer eine Bremsstrahlung, die durch geeignete Filter einigermaßen homogenisiert war. Die mittlere Wellenlänge dieser quasi-homogenen Strahlung in Abhängigkeit von der Betriebsspannung wurde empirisch zu $\lambda = 1{,}3\,\lambda_0$ angesetzt, wobei λ_0 die durch die Einsteinsche Gleichung definierte Grenzwellenlänge darstellt. Für Celluloid als absorbierende Substanz fand Holweck in dem Wellenlängenbereich von 50 bis 300 Å einen Verlauf des Absorptionskoeffizienten, der etwa einem $\lambda^{2,5}$-Gesetz entspricht. Für Wellenlängen, die kleiner als 50 Å waren, traten einer Tabelle gemäß Unregelmäßigkeiten in dem bisher stetigen Verlauf der Absorptionskurve auf. Diese rührten, wie weiter unten gezeigt werden kann, von den Absorptionssprüngen der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff her. Für Wellenlängen größer als etwa 300 Å fiel der Absorptionskoeffizient steil ab.

Mrs. Laird** wiederholte die Celluloidmessungen, um die Unregelmäßigkeiten der Holweckschen Kurve bei den Wellenlängen unter 50 Å zu klären. Sie benutzte zum Nachweis der Strahlung einen Leuchtschirm. Dabei diente die Dauer des Nachleuchtens als Maß für die von dem Absorber hindurchgelassene Strahlung. Auch hier wurden unregelmäßige Abweichungen von dem stetigen Verlauf des Absorptionskoeffizienten gefunden.

Kurtz*** untersuchte die K_α-Strahlung des Kohlenstoffs ($\lambda = 44{,}5$ Å). Durch Filterung war die Strahlung weitgehendst von den Wellenlängen befreit, die von dem kontinuierlichen Spektrum herrührten. Es gelangte also hier eine nahezu homogene Strahlung zur Anwendung. Im Gegensatz zu Holweck, der die Absorption von Materialien bestimmte, die unabhängeg von der Natur des Füllgases der benutzten Ionisationskammer waren, untersuchte Kurtz die Absorption in denselben Gasen, die gleichzeitig zur Ionisationsmessung verwandt wurden. Es zeigte sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen im kurzwelligen Röntgengebiet, daß der Absorptionskoeffizient mit der vierten Potenz der Ordnungszahl des Elementes zunimmt****. Die an den Gasen H_2, O_2, N_2 und CO_2 gefundenen

* F. Holweck, De la lumière aux rayons X (Presses universitaires de France). 1927. S. 69 u. 70. Siehe auch Ann. de phys. **17**, 5, 1922.

** E. R. Laird, Phys. Rev. **29**, 41, 1927.

*** H. Kurtz, Ann. d. Phys. **85**, 529, 1928.

**** W. H. Bragg u. S. E. Peirce, Phil. Mag. **28**, 626, 1914.

Werte ermöglichten es, den Absorptionskoeffizienten für Celluloid, dessen Analyse von Danner* zugrunde gelegt wurde, zu errechnen. Er betrug bei der vorgegebenen Wellenlänge von $\lambda = 44{,}5$ Å $\mu = 5000\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dieser Wert schließt sich einigermaßen an die Werte an, die Holweck für längere Wellen gefunden hatte.

Exakte Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgenbereich wurden erst möglich, als man diese Strahlen spektroskopisch zerlegen konnte. Die Braggsche Kristallmethode, unter Verwendung von hochmolekularen Fettsäuren als Gitter, wie sie von Trillat** verwandt wurde, lieferte bei sehr langen Wellen wegen der ungenauen Lagerung der Moleküle und der Inexaktheit der Gitterkonstanten derselben keine befriedigenden Ergebnisse. Im Jahre 1924 zeigten aber Compton und Doan***, daß man durch Reflektion von Röntgenstrahlen an einem optischen, ebenen Strichgitter ein Röntgenspektrum erhalten kann. Dabei mußten kleine Einfallswinkel verwandt werden, die innerhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion lagen. Mit Hilfe einer solchen Gittermethode gelang es Thibaud und Soltan**** unter anderem die K_α-Linie des Kohlenstoffs und die K-Absorptionskanten der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, die durch Fettdämpfe in der Apparatur hervorgerufen waren, zu photographieren und ihre Wellenlänge auszumessen. Aus solchen Messungen konnten auch Schlüsse über den ungefähren Wert des Absorptionskoeffizienten dieser sehr langwelligen Röntgenstrahlung gezogen werden.

Einer vorläufigen Mitteilung zufolge ist es Dershen und Schein† gelungen, den Absorptionskoeffizienten für Luft, unter Verwendung der Kohlenstoff-K_α-Strahlung ($\lambda = 44{,}5$ Å) zu $\mu/\varrho = (5350 \pm 58)\,\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{g}^{-1}$, mittels der photographisch-photometrischen Meßmethode zu bestimmen.

Quantitative Untersuchungen wurden von Woernle†† in einem Wellenlängenbereich von 2 bis 10 Å ausgeführt. Dabei wurde ein Kalkspatkristall und eine sehr empfindliche Ionisationskammer benutzt. Untersucht wurde der Absorptionskoeffizient verschiedener Gase. Es ergab sich in Übereinstimmung mit den Gesetzen bei kurzwelliger Röntgenstrahlung, daß der Absorptionskoeffizient mit der vierten Potenz der Ordnungszahl

---

* O. Danner, Chem. Technologie der Neuzeit 1911, S. 55.

** M. Trillat, Ann. de phys. **6**, 5, 1926.

*** A. Compton u. R. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598, 1925.

**** J. Thibaud u. A. Soltan, Journ. de phys. et le Radium **8**, 484, 1927; siehe auch J. Thibaud, Nature **121**, 321, 1928.

† E. Dershen u. M. Schein, Phys. Rev. **36**, 378, 1930.

†† B. Woernle, Ann. d. phys. **5**, 475, 1930; siehe auch E. Jönsson, Dissertation Uppsala 1928.

des betreffenden Elementes zunahm. Was die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge anbelangt, so zeigte es sich, daß der Exponent von λ im Gebiet von 2 bis 10 Å von dem Wert 3 auf 2,8 abnahm.

§ 2. Apparaturbeschreibung.

Die verwandte Apparatur ist aus Fig. 1 ersichtlich. Mittels einer Gaede-Stahldiffusionspumpe wird eine Philippsröhre R auf einen Druck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mm ausgepumpt. Der Hochvakuumspektrograph ist unmittelbar mit der Röntgenröhre verbunden. Die Röntgenstrahlen passieren ein System von zwei Vorblenden B_1 und B_2 und fallen auf ein Strichgitter G, wo sie spektral zerlegt werden. Mittels eines Elektronenzählrohres Z, das der Länge nach von der Strahlung durchsetzt wird, kann ihre relative Energie in Abhängigkeit vom Dispersionswinkel bestimmt werden.

A. Röntgenröhre. Die verwandte Röntgenröhre ist eine technische Philippsröhre Modell B mit auswechselbaren Elektroden. Diese wurde mit Zubehör vom Seemann-Laboratorium, Freiburg, bezogen und hat sich gut bewährt. Als Antikathodenmaterial gelangte durchweg Kupfer zur Anwendung, das durch schwache Fettdämpfe aus der Apparatur mit einer sehr dünnen Kohlenstoffschicht überzogen war. Die Betriebsspannung wurde von einer Bercovitz-Hochspannungsmaschine geliefert, deren Motor aus einer besonderen Akkumulatorenbatterie angetrieben wurde. Die Spannung, die von 150 bis 4000 Volt variiert werden konnte, wurde bei jeder Messung so gewählt, daß die Möglichkeit des Übergreifens höherer Ordnungen über das Beugungsspektrum erster Ordnung, in dem stets gemessen wurde, ausgeschlossen war. Als Kathode diente eine Wolframspirale, die durch Akkumulatoren geheizt wurde. Heizstrom, Hochspannung und Emissionsstrom konnten ständig kontrolliert werden.

B. Vakuumspektrograph. Der benutzte Vakuumspektrograph wurde in der Werkstatt des Physikalischen Instituts von Feinmechanikermeister Speidel gebaut und hat sich vorzüglich bewährt. Das durch die Schlitzblenden B_1 und B_2 begrenzte Röntgenstrahlbündel fiel auf das metallgeritzte Strichgitter*, das 675 Striche pro Millimeter hatte ($d = 1{,}480 \cdot 10^{-3}$ cm).

Das Gitter war an dem Träger T befestigt und konnte mittels dreier Stellschrauben so einjustiert werden, daß seine Mittellinie mit der Drehachse des Schliffes S_1 zusammenfiel. Auch das nahezu linienförmige

* In den Voruntersuchungen wurde Kalkspat und Palmitinsäure als Auflösungsgitter verwandt. Exakte Zerlegung langwelliger Röntgenstrahlung konnte jedoch erst erreicht werden, als zur Verwendung des Strichgitters übergegangen wurde.

Röntgenstrahlbündel traf das Gitter in dieser Mittellinie. Der Winkel, den das Gitter mit dem einfallenden Strahlenbündel bildete, konnte von außen mit Hilfe dieses Schliffes S_1 eingestellt werden. In sehr kleinem Abstand stand dem Gitter eine Stahlschneide *Sn* gegenüber, so daß ein Spalt entstand, der die Breite des Strahlenbündels definierte. Der Abstand der Schneide vom Gitter konnte mittels eines Schliffes S_2 von außen variiert werden. Eine Führungsschiene hielt die Schneide in senkrechter Richtung. Der Vakuumtopf war oben durch einen aufgeschliffenen Deckel *D* abgeschlossen.

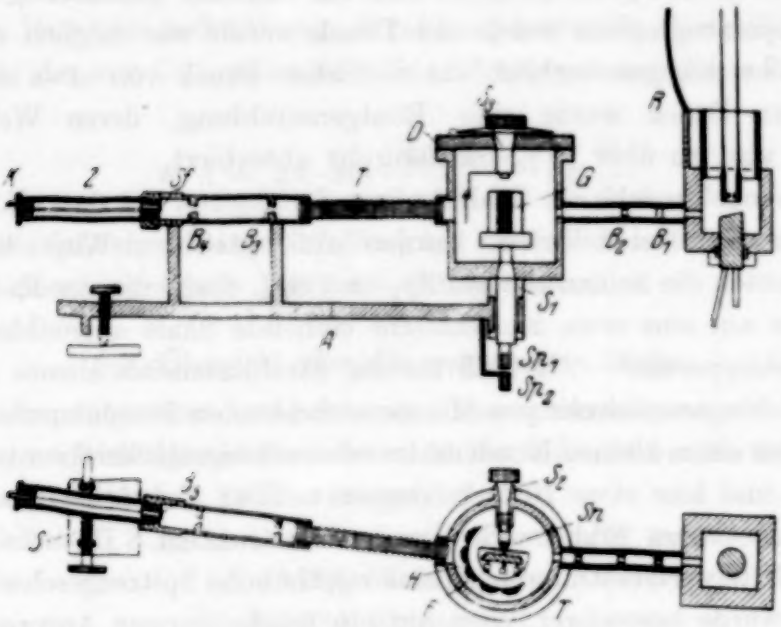


Fig. 1. Vakuumspektrographen von der Seite und in Aufsicht.

In dessen Mitte befand sich ein Schliff S_3, der den Halter *H* für die Absorptionsfolien *F* trug. Durch Drehung des Schliffes konnten die Folien wahlweise in den Strahlengang geschaltet werden.

Die von dem Gitter zerlegte Strahlung durchsetzte zuerst einen Tombakschlauch T_0, dann die beiden Lochblenden B_3 und B_4 und trat schließlich durch das Fenster B_5 4 mm exzentrisch, aber parallel zum Draht in das Zählrohr ein. Das Zählrohr selbst hatte bei einem Innendurchmesser von 1,6 cm eine Länge von 10 cm. Es wurde durch einen Arm *A*, der in der Drehachse des Gitters gelagert war, getragen. Der elastische Tombakschlauch ermöglichte eine Winkelvariation des Zählrohres unter Aufrechterhaltung des Hochvakuums. Der maximale Winkelbereich, über den das Zählrohr geschwenkt werden konnte, war durch die lichte Weite des Tombakschlauches bestimmt. Er betrug 8^0.

Die oben erwähnte Blende 5 war spaltförmig und hatte eine Länge von 2,5 mm und eine Breite von 0,2 mm. Sie war an einem 4 mm weiten Messingröhrchen befestigt, das seinerseits in einer Bohrung des Hartgummischliffes *Sf* saß. Die dem Zählrohr zugewandte Seite des Röhrchens war mittels einer Celluloidfolie von etwa 40 mμ Dicke abgeschlossen.

Mittels einer Kapillaren *K*, die den rückwärtigen Hartgummistopfen durchsetzte, konnte das Zählrohr ausgepumpt werden. Um das Celluloidhäutchen zu schützen, mußte beim Auspumpen der Apparatur die Druckverminderung im Spektrographen und im Zählrohr gleichzeitig erfolgen. In dem Spektrographen wurde der Druck soweit wie möglich reduziert. Im Zählrohr dagegen verblieb ein restlicher Druck von etwa 4 cm Hg. Bei diesem Druck wurde eine Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge $\lambda > 14$ Å war, zu über 99% im Zählrohr absorbiert.

Die Winkel, welche das Zählrohr bzw. Strichgitter mit dem einfallenden Röntgenstrahlbündel bildeten, wurden auf optischem Wege bestimmt. Hierzu dienten die beiden Spiegel Sp_1 und Sp_2, durch die der Faden einer Glühlampe auf eine etwa 2 m entfernt stehende Skale abgebildet wurde.

C. Zählapparatur. Als Maß für die Strahlintensität diente die Zahl der im Elektronenzählrohr pro Minute auftretenden Stromimpulse. Diese wurden über einen kleinen Kondensator einem Schirmgitterröhrenverstärker zugeführt und hier etwa 10^5fach verstärkt. Der Verstärker steuerte ein elektromagnetisches Addierwerk eigener Konstruktion. Da man für statistische Mittelwertsbestimmungen eine relativ hohe Spitzengeschwindigkeit benötigt, wurde besonderer Wert auf ein trägheitsarmes Ansprechen des Addierwerkes gelegt. Experimentell wurde festgestellt, daß mit diesem Addierwerk eine mittlere Teilchenfolge von 600 Teilchen pro Minute noch auf 1% genau registriert werden konnte. Selbst bei einer Zählgeschwindigkeit von 1000 Teilchen pro Minute lag der Meßfehler noch unter 10%. Bei den vorliegenden Versuchen wurde selten eine mittlere Zählgeschwindigkeit von 200 Impulsen pro Minute überschritten.

D. Justierung des Gitters. Es wurde zuerst die Drehachse des Spektrographen, sodann die Gitterebene mit Hilfe eines Theodoliten, der ein Gaußokular besaß, genau senkrecht justiert. Dann wurde die Gitterebene mittels des Dreischraubensystems soweit parallel verschoben, bis diese exakt mit der Drehachse zusammenfiel. Dieses ließ sich durch ein Mikroskop kontrollieren, das ebenfalls in der Richtung der Drehachse lag. Die Einstellung der Gitterstriche in Richtung der Achse wurde durch eine Natriumflamme vorgenommen. Bei Drehung des Gitters mußten die Linien verschiedener Ordnungen alle gleich hoch liegen.

Um den Nullpunkt des Zählrohr- und Gitterwinkels festzustellen, wurde die Richtung des direkten Strahles unter Verwendung einer sehr schwachen Röntgenstrahlung mit Hilfe des Elektronenzählrohres festgelegt. Dabei streifte die Strahlung tangierend das Gitter. Die Messung ergab, daß die Divergenz des Strahlenbündels etwa 3 Minuten betrug.

Nachdem diese Justierung möglichst exakt ausgeführt war, wurde das Strichgitter um einen Winkel von 85 Minuten gedreht. Dieser Winkel liegt noch innerhalb des Bereiches der Totalreflexion. Es wurde für alle folgenden Messungen konstant gelassen. Aus der mit dem Zählrohr bestimmten Lage des reflektierten Strahles konnte die Wellenlänge unter Benutzung der von Compton und Doan* angegebenen Formel errechnet werden:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \cdot \frac{2\varphi + \Theta}{2} \cdot \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Hierbei bezeichnet φ den Einfallswinkel und Θ den Dispersionswinkel; d ist der oben angeführte Wert der Gitterkonstanten.

§ 3. Übersicht über die untersuchten Stoffe.

Die im folgenden beschriebenen Absorptionsmessungen erstrecken sich auf einen Wellenlängenbereich von 15 bis 50 Å und wurden an folgenden drei charakteristischen Stoffen ausgeführt:

1. *Celluloid*, $Z \simeq 7$; bestehend nach Danner** aus:

5,6% Wasserstoff,
45,5% Kohlenstoff,
7,4% Stickstoff,
41,5% Sauerstoff.

Die K-Absorptionskanten von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff fielen in den hier untersuchten Wellenlängenbereich hinein.

2. *Chrom*, $Z = 24$; dessen L-Kanten hier in Erscheinung treten mußten.

3. *Beryllium*, $Z = 4$. Da die Wellenlänge der Be-K_α-Strahlung nach Söderman*** zu $\lambda = 115{,}7$ Å bestimmt war, sollte der Absorptionskoeffizient in diesem Wellenlängenbereich einen kontinuierlichen Verlauf aufweisen.

Die Folien von Chrom und Beryllium wurden durch Aufdampfung auf dünne Celluloidhäutchen (50 bis 70 mμ Dicke) im Hochvakuum hergestellt. Diese waren auf Rahmen von etwa 1 cm² Fläche aufgespannt,

* Siehe a. a. O.
** O. Danner, siehe a. a. O.
*** M. Söderman, Phil. Mag. **65**, 600, 1930.

die an dem Träger H (Fig. 1) befestigt werden konnten. Die aufgedampften Schichten hatten etwa eine Stärke von 1 μ. Die genaue Dicke der Folien wurde durch Wägung auf etwa 2% Genauigkeit bestimmt. Dabei wurden diese sorgfältigst aus dem Rahmen herausgetrennt und ihre Fläche genau bestimmt.

§ 4. Beispiel für das Auflösungsvermögen der Apparatur.

Bei den später beschriebenen Versuchen war es aus Intensitätsgründen notwendig, mit einer Spaltbreite von 0,3 mm zu arbeiten. In Einzelfällen

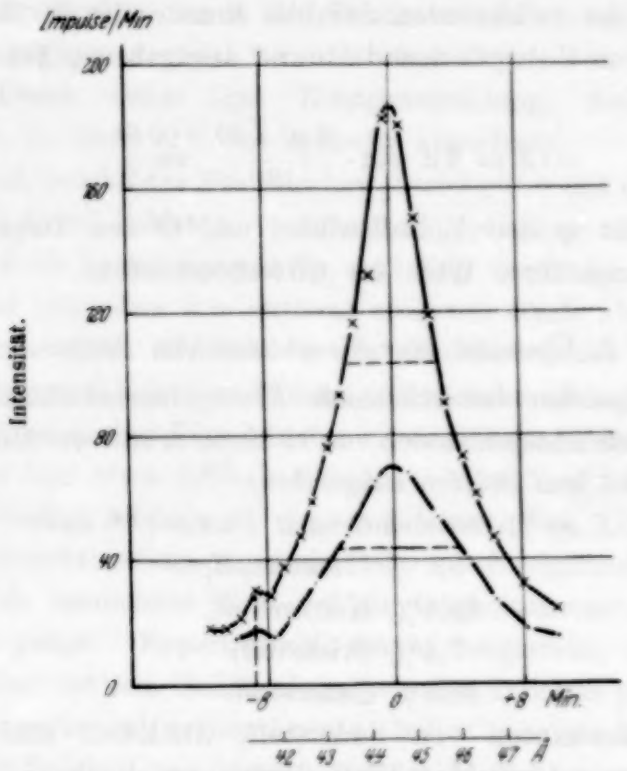


Fig. 2.
Kohlenstoff-K_α-Linie, als Funktion der Wellenlänge für zwei verschiedene Spaltweiten.

wo die Strahlungsintensität besonders groß war, z. B. in dem Wellenlängengebiet von 15 bis 25 Å und in dem Bereich der Kohlenstoff-K_α-Emissionslinie konnte die Spaltbreite bis auf 0,03 mm verringert werden. Um einen Anhalt über die Größe des Auflösungsvermögens bei beiden Spaltbreiten zu gewinnen, wurde mit dem Spektrographen die Kohlenstoff-K_α-Emissionslinie ($\lambda = 44{,}5$ Å) als Funktion des Zählrohrwinkels aufgenommen.

In Fig. 2 ist als Abszisse die Winkelstellung des Zählrohres bzw. die Wellenlänge, als Ordinate die Intensität der Strahlung in Impulsen pro

Minute aufgetragen. Die Kurve *A* bezieht sich auf die Spaltweite von 0,3 mm bei einer Betriebsspannung von 496 Volt. Die Kurve *B* wurde bei einer Spaltweite von 0,03 mm aufgenommen, dabei betrug die Betriebsspannung 958 Volt. In beiden Fällen wurde eine Röhrenstromstärke von 5,0 mA benutzt.

Als Kriterium für die Schärfe der Auflösung kann die Halbwertsbreite der aufgenommenen Linie gelten. Für Kurve *A* beträgt diese etwa 3 Å, während sie für die Kurve *B* zu etwa 2 Å gemessen wurde. Die Halbwertsbreite der Linie erscheint wegen ihrer Lage im langwelligen Teil des hier untersuchten Spektrums relativ groß. Im kurzwelligen Bereich müssen die Linien jedoch schärfer herauskommen, wie es auch aus den später mitgeteilten Kurven zu ersehen ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann man annehmen, daß die an beiden Kurven sichtbaren Zacken bei etwa 41,8 Å der Kohlenstoff-K_β-Emissionslinie zuzuschreiben sind.

Es sei hervorgehoben, daß in diesen Versuchen aus äußeren Gründen die Leistungsfähigkeit der Apparatur nicht voll ausgenutzt werden konnte. Ein Röhrenstrom von etwa 5 bis 10 mA konnte praktisch nicht überschritten werden, da eine leistungsfähigere Spannungsquelle nicht zur Verfügung stand. Modernere Röhren lassen eine Dauerbelastung von über 200 mA zu; bei solchen Stromstärken könnte die Spaltbreite wesentlich verringert und damit das Auflösungsvermögen erhöht werden, ohne die Meßdauer zu verlängern.

Im übrigen hängt die erreichbare Meßgenauigkeit wesentlich davon ab, inwieweit sich die Versuchsbedingungen konstant halten lassen. Die Kurven *A* und *B* wurden innerhalb von 3 Stunden aufgenommen, ohne daß in dieser Zeit wesentliche Schwankungen an der Apparatur auftraten, wobei allerdings auf die Konstanz von Strom und Spannung ein scharfes Augenmerk gerichtet wurde.

Bei den Versuchen wurde in folgender Weise verfahren: Zu Beginn einer jeden Meßreihe wurde der Resteffekt des Zählrohres (Erd- und kosmische Strahlung) über etwa 20 Minuten bestimmt. Dieser Effekt betrug im Mittel etwa 20 Teilchen pro Minute. Daraufhin wurde für die zu untersuchende Wellenlänge bei konstanter Spannung und Stromstärke der Röntgenröhre mehrfach abwechselnd über je 5 Minuten die Intensität der Strahlung mit bzw. ohne Filter bestimmt. Bedeutet I_0 die Strahlungsintensität ohne Absorptionsfolie und I die Intensität mit eingeschalteter Folie, beide nach Abzug des Resteffektes, so ergibt sich der Absorptionskoeffizient μ nach der Formel:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}.$$

Hierbei bedeutet x die Dicke der durchsetzten Schicht des Absorbers. Indem man μ durch die Dicke ϱ des Filtermaterials dividiert, erhält man den Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ, der im folgenden immer zugrunde gelegt wird.

Die Meßdauer für jeden Punkt wurde bei größeren Intensitäten (50 bis 80 Impulsen pro Minute) auf etwa 40 Minuten, bei kleineren Intensitäten auf etwa 60 Minuten und mehr ausgedehnt. Durch solche Meßreihen konnte der Wert von μ/ϱ mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 2\%$ bestimmt werden. Im Gebiet der Kohlenstoff-K_α-Emissionslinie konnte der Meßfehler auf etwa $\pm 1\%$ herabgedrückt werden. Am Schluß jeder Meßreihe wurde wiederum über 10 Minuten der Resteffekt kontrolliert. Die im Laufe der Arbeit registrierte Teilchenzahl beläuft sich auf nahezu 3 Millionen.

§ 5. Absorptionskanten bei Celluloid.

In Fig. 3 ist der Kurvenverlauf des Absorptionskoeffizienten für Celluloid wiedergegeben. Als Abszisse ist die Wellenlänge in Ångström-

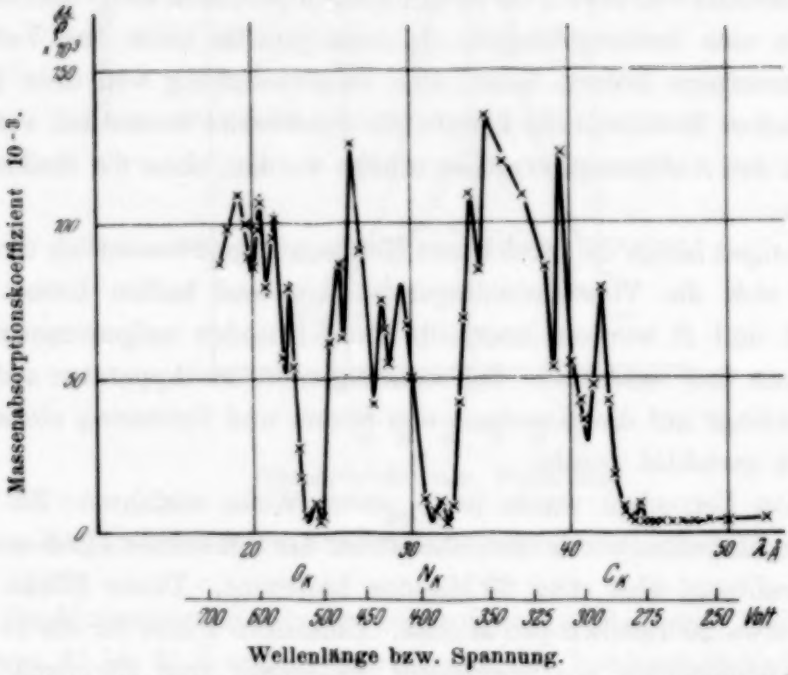


Fig. 3. Absorptionskoeffizient für Celluloid im Gebiete von 18 bis 52 Å.

einheiten, als Ordinate der Massenabsorptionskoeffizient aufgetragen. Der Kurvenverlauf zeigt drei charakteristische tiefe Einschnitte, die den Absorptionssprüngen der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zuzuordnen sind. Die Wellenlängen der kurzwelligen Seiten dieser Diskontinuitäten entsprechen den Absorptionskanten dieser Elemente. Die

Absorptionslinien am Grunde der charakteristischen Einschnitte stimmen in ihrer Wellenlänge mit den K_α-Emissionslinien der betreffenden Elemente überein. Daß diese Absorptionslinien entgegen den Erfahrungen bei Elementen höherer Ordnungszahl hier auftreten, hängt selbstverständlich damit zusammen, daß für $Z > 10$ die L-Schale noch nicht voll besetzt ist und damit eine gewisse Wahrscheinlichkeit des Überganges eines K-Elektrons auf dieses Niveau besteht. Der Absorptionsvorgang wird damit bei diesen Elementen der optischen Absorption ähnlich.

Da ein Blick auf die Kurve der Fig. 3 zeigt, daß der Absorptionskoeffizient in dem untersuchten Gebiet sich um das 50fache ändert, war es erforderlich, je nach der Wellenlänge der gerade verwandten Strahlung Absorptionsfolien verschiedener Dicke zu benutzen. Wenn der Absorptionskoeffizient einen Wert von $2 \cdot 10^4$ nicht überstieg, wurde eine Folie von 1,36 μ Dicke verwandt; bei höheren Werten des Absorptionskoeffizienten eine solche von 0,34 μ. Bei mittleren Werten des Absorptionskoeffizienten konnten Messungen mit beiden Folien ausgeführt werden, die dann einen übereinstimmenden Wert desselben ergaben.

Bei kurzwelligen Röntgenstrahlen zeigt der Absorptionskoeffizient dicht an der Kante eine nur mit weitgehendsten Hilfsmitteln nachweisbare Feinstruktur; fällt aber dann nach kurzen Wellenlängen kontinuierlich ab. In dem hier untersuchten Wellenlängengebiet tritt die Feinstruktur jedoch sehr deutlich hervor und erstreckt sich über einen relativ großen Wellenlängenbereich. Kossel* hat die Feinstruktur durch die Annahme erklärt, daß bei einer K-Absorption das K-Elektron zwar immer aus dem Atomverband herausgebracht wird, aber auf verschiedenen optischen Bahnen enden kann. Die Untersuchungen von Lindh** und Lindsay*** zeigten, daß außerdem noch multiple Ionisation anzunehmen ist. Dieses soll heißen, daß dasselbe einfallende Quant in einem Atom gleichzeitig ein K-Elektron und ein L- oder M-Elektron herausheben kann. Die Kurve 3 zeigt anschließend an die Absorptionskanten zahlreiche weitere Kanten, die durch multiple Ionisation befriedigend gedeutet werden können. In der Tabelle 1 sind in Spalte 3 die zu den Kanten gehörigen Spannungen in Volt, in Spalte 4 die Differenzen dieser Spannungen gegenüber denen der Hauptabsorptionskanten eingetragen. Die fünfte Spalte enthält einige kritische Potentiale, die von den angeführten Autoren mittels photoelektrischer Methoden für die Ablösung eines L-Elektrons aus dem Atom-

* W. Kossel, Valenzkräfte und Röntgenspektren. Berlin, Springer 1924.
** A. Lindh, ZS. f. Phys. **63**, 106, 1930 (Ni, Cu, Zn).
*** G. Lindsay, Phys. Rev. **36**, 648, 1930 (Ca—Ga).

Tabelle 1.
Feinstrukturkanten multipler Ionisation der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

1 Element	2 Kante	3 Spannung Volt	4 Differenz Volt	5 Von anderen Autoren gefundene L-Energien
Kohlenstoff .	Hauptkante	283,8	—	—
	Feinstrukturkante 1	308,1	24,3 ± 0,5	23,0*
	„ 2	318,9	35,1 ± 0,5	34,5; 35,0**
	„ 3	363,0	79,2 ± 0,5	74,0; 75,0***
Stickstoff . .	Hauptkante	396,7	—	—
	Feinstrukturkante 1	434,0	37,3 ± 0,7	—
	„ 2	454,0	57,3 ± 0,7	—
	„ 3	480,5	83,8 ± 0,7	—
Sauerstoff .	Hauptkante	532,0	—	—
	Feinstrukturkante 1	583,0	51,0 ± 1,0	49,8****
	„ 2	613,0	81,0 ± 1,0	—
	„ 3	640,0	108,0 ± 1,0	—

verband des betreffenden Elementes gefunden wurden. Compton und Thomas† fanden in einem Spannungsbereich von 0 bis 160 Volt etwa 62 kritische Potentiale, von denen die intensiveren Werte wohl der L-Ionisation zuzuschreiben sind und zum Teil auch mit den Meßwerten der Spalte 4 übereinstimmen. Da jedoch eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war, sind keine Werte in die Tabelle aufgenommen.

§ 6. L-Absorptionskanten von Chrom.

Der Verlauf der Absorptionskoeffizienten für Chrom ist in Fig. 4 für einen Wellenlängenbereich von 15 bis 48 Å dargestellt. In diesen Bereich fallen die drei L-Absorptionskanten L_{I}, L_{II} und L_{III}, die in Fig. 1 deutlich zu erkennen sind. Nach langen Wellen schließen sich die intensiveren Absorptionslinien $L\alpha_{1,2}$, L_η und L_l an. Außerdem ist L_β deutlich zu erkennen. Tabelle 2 enthält die aus der Absorptionskurve entnommenen Wellenlängen. Die Werte für die Absorptionslinien sind bereits früher von Kellström†† gefunden und in Spalte 3 eingetragen.

* P. Lukirsky, Phil. Mag. **47**, 466, 1924; ZS. f. Phys. **22**, 351. 1924.
** A. Hughes, Phil. Mag. **43**, 145, 1922; M. Levi, Proc. a. Transact. Roy. Soc. Canada **18**, 159, 1924.
*** J. C. Mac Lennan u. M. L. Clark, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 389, 1923; F. L. Mohler u. P. Foote, Sc. Papers Bureau of Stand. Nr. 425, Dezember 17, 1921.
**** E. H. Kurth, Phys. Rev. **18**, 461, 1921.
† K. T. Compton u. C. H. Thomas, Phys. Rev. **28**, 601, 1926.
†† G. Kellström, ZS. f. Phys. **58**, 516, 1929.

Tabelle 2.

Wellenlängen der Chrom-L-Absorptionskanten und der Fluoreszenzlinien.

1 Bezeichnung		2 Gemessene Wellenlänge Å	3 Werte von Kellström Å
L_{I}	Kanten	16,7	—
L_{II}		17,9	—
L_{III}		20,7	—
$L\beta$	Fluoreszenzlinien	21,3	21,2
$L\alpha_{1,2}$		21,9	21,74
$L\eta$		25,05	24,73
$L\iota$		27,6	27,7

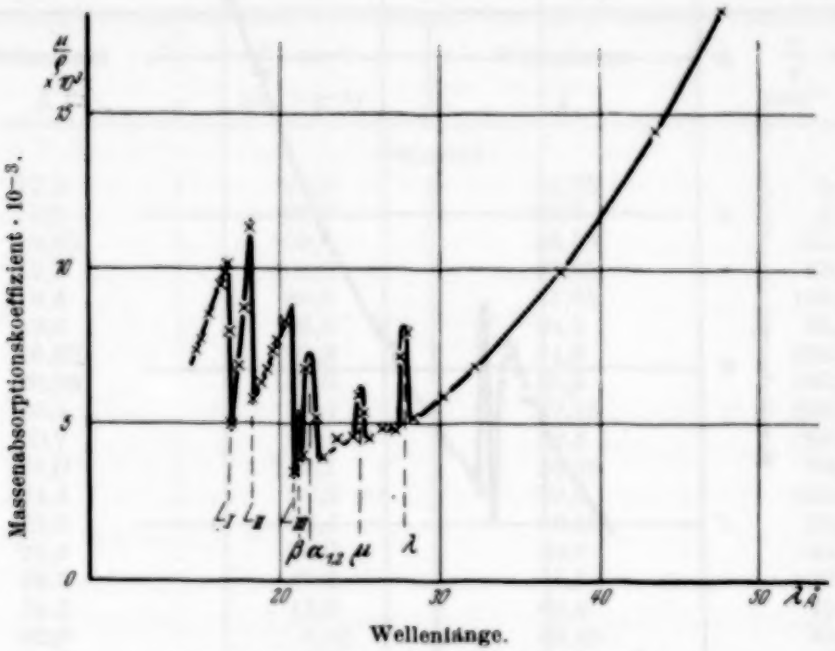


Fig. 4. Massenabsorptionskoffizient für Chrom.
Die Schichtdicke der verwandten Folie betrug 0,1008 μ.

Nach langen Wellen zu ist der Kurvenverlauf stetig und zeigt eine Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit $\lambda^{2,5}$*.

§ 7. Absorptionskurve von Beryllium.

In Fig. 5 ist der Verlauf des Massenabsorptionskoeffizienten für Beryllium wiedergegeben. Für reines Beryllium war in diesem Bereich ein kontinuierlicher Verlauf zu erwarten, da der Be-K_α-Strahlung nach Messungen von Söderman** eine Wellenlänge von 115,7 Å zukommt. In Wirklichkeit zeigt sich aber, daß hier die Absorptionskante und die

* Vgl. F. Hollweck, a. a. O.; B. Woernle, a. a. O.
** W. Söderman, a. a. O.

K_α-Fluoreszenzlinie des Sauerstoffs auftritt. Dieses hat seinen Grund darin, daß es praktisch unmöglich war, mittels der Verdampfungsmethode oxydfreie Berylliumfolien herzustellen, da dieses überaus leicht oxydiert. Das Auftreten der Sauerstoff-K_α-Linie entspricht nach Kossel* dem Übergang $K \longrightarrow L$. Man könnte vielleicht einwenden, daß diese Linie hier nicht auftreten dürfte, denn nach der Kosselschen Valenztheorie

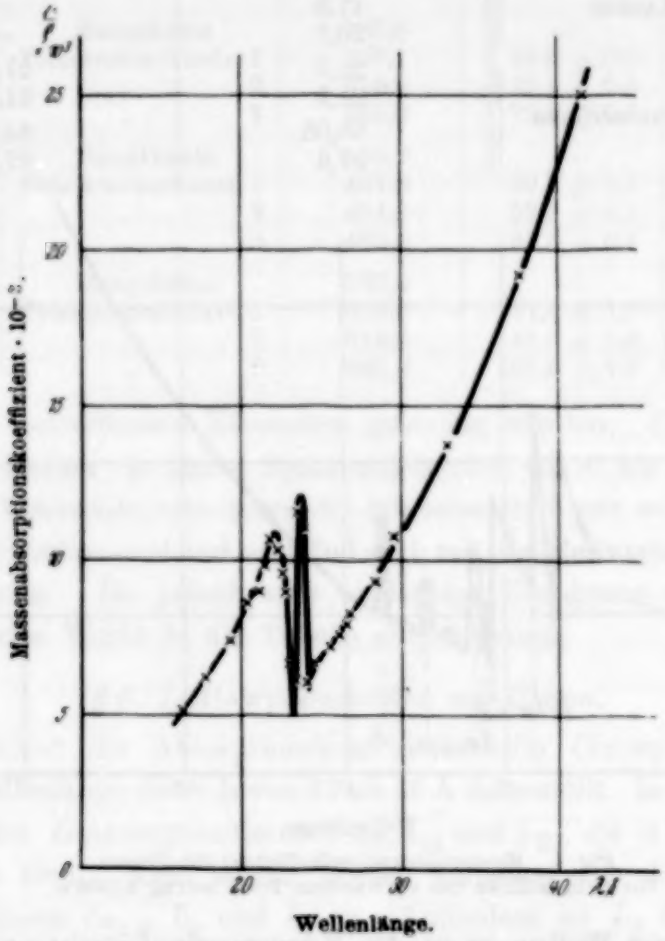


Fig. 5. Massenabsorptionskoeffizient für Beryllium bzw. (Be O). Die Schichtdicke der verwandten Folie betrug $0{,}628_5$ μ.

ist die L-Schale in der Verbindung Beryllium—Oxyd (Be O), falls es sich um diese und nicht um okkludierten Sauerstoff handelt, voll besetzt. Daß sie dennoch auftritt, läßt sich jedoch durch die naheliegende Annahme erklären, daß ein L-Elektron des gebundenen Sauerstoffs auf ein optisches Niveau gehoben wird, was sehr wenig Energie erfordert und somit einem K-Elektron der Übergang auf ein L-Niveau ermöglicht. Da die Energiedifferenz zwischen dem L-Niveau und dem optischen Niveau sehr klein

* W. Kossel, a. a. O.

ist, würde sich die multiple Ionisation nicht als Unstetigkeit im Kurvenverlauf bemerkbar machen können, wie es bei den früher besprochenen Elementen der Fall war.

Nach langen Wellen ist der Kurvenverlauf stetig und zeigt wiederum eine Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit $\lambda^{2,5}$.

§ 8. Tabellarische Zusammenstellung der Meßergebnisse.

Da die Massenabsorptionskoeffizienten mit wesentlich größerer Genauigkeit bestimmt werden konnten, als sie sich in den Fig. 3, 4 und 5 darstellen ließen, sind sie in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. Massenabsorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Wellenlänge Å	$\frac{\mu}{\varrho} \cdot 10^{-3}$ ($cm^{-1}\,g^{-1}$)	Wellenlänge Å	$\frac{\mu}{\varrho} \cdot 10^{-3}$ ($cm^{-1}\,g^{-1}$)
	Celluloid:		
17,5	87,0	32,35	3,13
18,2	98,7	32,7	8,6
18,85	109,5	33,15	43,1
19,2	100,0	33,35	69,1
19,4	88,0	33,65	109,5
19,6	86,0	34,3	85,0
19,80	92,3	34,8	136,2
20,05	107,0	35,9	120,0
20,4	79,4	37,15	109,5
20,7	95,4	38,4	86,0
21,0	102,2	38,85	53,0
21,4	55,5	39,5	123,0
22,0	79,4	40,15	55,0
22,6	54,0	40,7	42,6
22,9	27,2	41,3	47,84
23,2	17,9	42,0	79,4
23,5	5,95	42,35	43,6
23,7	3,67	42,9	18,60
24,0	9,00	43,45	8,21
24,18	3,31	43,65	6,68
24,4	4,95	43,9	4,93
24,9	61,6	44,15	3,56
25,25	87,0	44,3	4,79
25,6	66,8	44,5	9,55
26,1	124,2	44,7	4,95
26,7	90,1	44,85	4,21
27,1	66,0	45,5	3,45
27,6	41,4	46,0	3,2
28,2	76,6	46,5	3,2
28,6	54,9	47,2	3,51
29,8	67,5	47,95	3,76
30,45	50,1	48,55	3,47
31,0	10,7	49,4	3,94
31,4	3,14	50,5	4,07
31,6	6,30	51,3	4,41
31,85	9,80		

Wellenlänge Å	$\frac{\mu}{\varrho} \cdot 10^{-3}$ ($cm^{-1}\,g^{-1}$)	Wellenlänge Å	$\frac{\mu}{\varrho} \cdot 10^{-3}$ ($cm^{-1}\,g^{-1}$)
	Chrom:		
14,46	7,31	21,57	6,75
15,0	7,68	21,7	8,04
15,55	8,50	22,1	8,32
16,2	9,44	22,31	5,18
16,47	9,88	22,65	3,89
16,67	10,15	23,54	4,41
16,77	7,95	24,55	4,52
16,96	4,90	24,84	5,87
17,4	6,85	25,18	5,31
17,62	8,70	25,5	4,46
18,07	11,33	26,27	4,79
18,3	5,75	27,2	4,74
18,81	6,30	27,4	7,16
19,2	6,76	27,9	7,94
19,41	7,32	28,23	5,18
19,8	7,66	30,2	5,81
20,28	8,30	32,13	6,84
20,71	8,80	37,55	9,89
20,92	3,42	43,6	14,82
21,18	4,95	44,5	15,29
21,4	3,98	47,8	18,3
	Beryllium (Be O):		
16,35	5,13	23,98	11,09
17,78	6,24	24,1	6,09
19,25	7,40	24,55	6,68
20,38	8,64	25,6	7,24
21,18	9,00	26,17	7,64
21,4	9,88	26,6	7,94
21,84	10,70	26,85	8,32
22,23	10,34	28,37	9,32
22,6	9,55	29,6	10,82
22,8	9,00	32,97	13,8
23,02	6,68	37,56	19,25
23,23	5,00	41,5	25,0
23,32	6,16	44,5	30,2
23,6	11,6		

Die vorstehenden Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der Universitäten Kiel und Tübingen vom Wintersemester 1928/29 bis zum Wintersemester 1930/31 ausgeführt. Sie wurden im wesentlichen ermöglicht durch Leihgaben der Notgemeinschaft (Röntgenapparatur) und der Helmholtzgesellschaft (Hochspannungsmaschine) an Herrn Prof. Geiger. Es sei diesen Gesellschaften auch hier bestens gedankt.

Es ist mir eine besondere Freude, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Geiger meinen herzlichen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stete Hilfe auszusprechen. Außerdem danke ich Herrn Privatdozent Dr. Gerthsen für sein reges und förderndes Interesse.

Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. IV.

Von **B. Trumpy** in Trondheim.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1931.)

Es werden die Ramanfrequenzen des $SiBr_4$ mitgeteilt und mit den früher gemessenen Frequenzen des $SnBr_4$ verglichen. Die auf Grund eines Tetraedermodells berechneten Grundfrequenzen stimmen durch passende Wahl gewisser Molekülkonstanten mit den beobachteten vier Hauptfrequenzen gut überein. In Mischungen von $SiBr_4$ und $SiCl_4$ werden im Gegensatz zu den früher untersuchten Mischungen von $SnBr_4$ und $SnCl_4$ keine neue Molekülarten nachgewiesen. — Von Molekülen des Typus XY_3 werden PCl_3 und PBr_3 untersucht. Die beobachteten vier Hauptfrequenzen lassen sich mit den theoretischen Frequenzen eines Pyramidenmodells in gute Übereinstimmung bringen, wobei gewisse Molekülkonstanten bestimmt werden können. In Mischungen von PCl_3 und PBr_3 werden zwei neue Molekülarten durch ihre Ramanfrequenzen nachgewiesen. Offenbar haben diese neugebildeten Moleküle die Form PCl_2Br und $PClBr_2$. Die Intensitätsvariationen der Ramanfrequenzen dieser Molekülarten in variierenden Mischungsverhältnissen zeigen, daß die gemischten Halogenide sich im chemischen Gleichgewicht mit den reinen Halogeniden befinden.

1. Einleitung. In einer früheren Arbeit* haben wir die Ramanfrequenzen einiger Moleküle vom Typus XY_4, verschiedener Tetrachloride und Bromide gemessen. Die beobachteten vier Hauptfrequenzen dieser Moleküle wurden als Grundfrequenzen gedeutet und mit den theoretisch berechneten Frequenzen eines Tetraedermodells verglichen. Die theoretischen und berechneten Frequenzen zeigten eine befriedigende Übereinstimmung. Werden die Eigenfrequenzen der Größe nach mit A, B, C und D bezeichnet, so wurden in allen untersuchten Fällen A und C als *inaktive*, B und D als *aktive* Frequenzen identifiziert.

Weiter wurde in Mischungen von Halogeniden desselben Metalls die Bildung neuer Molekülsorten gemischter Halogenide nachgewiesen und die Eigenschwingungen dieser Moleküle näher studiert.

Wir führen in dieser Arbeit unsere Untersuchungen einen Schritt weiter, indem wir das System $SiCl_4 + SiBr_4$ näher untersucht haben. Weiter sind die Ramanspektren einiger Moleküle vom Typus XY_3, PCl_3 und PBr_3 aufgenommen und das System $PCl_3 + PBr_3$ mit Erfolg nach der Bildung gemischter Halogenide untersucht.

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **66**, 790, 1930.

2. Grundfrequenzen des $SiBr_4$. Wir geben in Tabelle 1 die gemessenen Ramanfrequenzen des $SiBr_4$ wieder.

Tabelle 1. $SiBr_4$.

λ Ra	Erregte Hg-Linie	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Bemerkungen
4005,7	4046,8	— 249,6	schmal (1)
4023,4	4046,8	— 136,0	„ (½)
4032,1	4046,8	— 90,1	„ (1)
4061,5	4046,8	89,6	„ (2)
4069,3	4046,8	136,9	„ (2)
4087,7	4046,8	247,3	„ (3)
4100,4	4077,8	135,1	„ (0)
4119,6	4077,8	248,7	„ (1)
4128,4	4046,8	488,2	breit (½)
4311,2	4358,34	— 250,9	schmal (1)
4332,2	4358,34	— 138,5	„ (1½)
4375,7	4358,34	90,9	„ (3)
4384,4	4358,34	136,2	„ (3)
4405,9	4358,34	247,5	„ (4)
4452,6	4358,34	485,5	breit (1)

Die vier Grundfrequenzen sind somit:

$\Delta\nu$ cm^{-1}:	90	137	249	487 breit
	(3)	(3)	(4)	(1)

In III haben wir für $SnBr_4$ die folgenden Grundfrequenzen gefunden:

$\Delta\nu$ cm^{-1}:	64	88	220	279 breit
	(2)	(3)	(4)	(3)

In Fig. 1 geben wir die Grundfrequenzen der zwei Bromide in graphischer Darstellung wieder. Mit wachsendem Gewicht des Zentralatoms nehmen

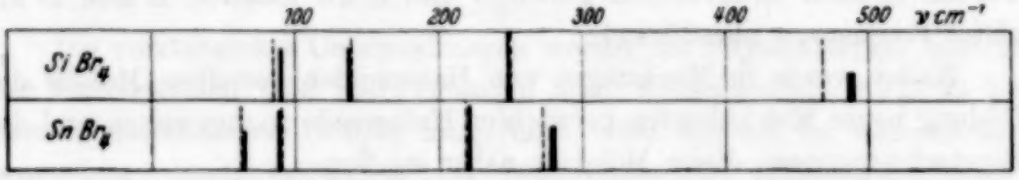


Fig. 1. Beobachtete und berechnete Grundfrequenzen der Tetrabromide.
——— beob. — · — ber.

die Frequenzen wie bei den Chloriden rasch ab. Ein Vergleich der $SiBr_4$-Frequenzen mit den theoretischen Frequenzen eines Tetraedermodells zeigt, daß mit geeigneter Wahl der Molekülkonstanten auch in diesem Falle eine recht gute Übereinstimmung gefunden werden kann. In

Tabelle 2 geben wir die berechneten und beobachteten Grundfrequenzen des $SiBr_4$ wieder.

Tabelle 2.

ν_n beob.	ν_n ber.	Fehler %
$A = 90$	$\nu_2 = 85$	$-5{,}6$
$B = 137$	$\nu_4 = 137$	0
$C = 249$	$\nu_1 = 249$	0
$D = 487$	$\nu_3 = 465$	$-4{,}5$

mit: $K_1 = 2{,}74 \cdot 10^4$, $K_2 = 18{,}3 \cdot 10^4$, $K' = 1{,}83 \cdot 10^4$.

Für $SnBr_4$ wurden die folgenden Konstanten gefunden:

$$K_1 = 1{,}38 \cdot 10^4, \quad K_2 = 17{,}3 \cdot 10^4, \quad K' = 1{,}38 \cdot 10^4.$$

Auch bei den Bromiden nehmen K_1 und K' mit wachsendem Gewicht des Zentralatoms ab, während K_2 ungefähr einen konstanten Wert beibehält. In Fig. 1 sind die berechneten Frequenzen gestrichelt eingezeichnet.

3. Gemischte Halogenide. In gleicher Weise wie bei den Zinnhalogeniden wurden auch Ramanspektren von Mischungen $SiCl_4 + SiBr_4$ aufgenommen. Die Spektren der Mischungen waren aber in diesem Falle rein additiv. Sie bestanden aus den Linien der reinen Halogenide ohne eine Spur von neuen Linien. Die Siliciumhalogenide haben hiernach kein Vermögen, Mischungsmoleküle zu bilden, eine Tatsache, die auch in guter Übereinstimmung mit früher ausgeführten kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen steht*.

4. Grundfrequenzen der Moleküle vom Typus XY_3. Um die Bildung gemischter Halogenide in Mischungen von PCl_3 und PBr_3 näher zu studieren, wurden die Ramanspektren von PCl_3 und PBr_3 und Mischungen der beiden in variierendem Mischungsverhältnis aufgenommen. Die folgenden Ramanfrequenzen der reinen Halogenide wurden beobachtet (cm^{-1}):

Tabelle 3.

	A	*B*	*C*	*D*
PCl_3	190 (5)	256 (3)	485 (2)	510 (3)
PBr_3	115 (5)	161 (4)	379 (4)	397 (2)

* M. G. Raeder, Det Kgl. Norske Vid. Selsk. Skr. 3, 1, 1929.

Wir werden auch in diesem Falle die Theorie der Schwingungen mit den Beobachtungen vergleichen. Wir nehmen mit Dennison die Pyramidenform als Grundlage an*. Im Normalzustand soll das X-Atom in dem gleichen Abstand der drei Y-Atome sein, die in den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks liegen. Mit der Annahme eines Zentralfeldes um jedes Atom bekommt man die potentielle Energiefunktion:

$$W = \frac{K}{2}(q_1^2 + q_2^2 + q_3^2) + \frac{K'}{2}(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2),$$

wo q_1, q_2 und q_3 die relativen Verschiebungen der Y-Atome gegeneinander und r_1, r_2 und r_3 die Verschiebungen des X'-Atoms gegen die Y-Atome sind. M ist die Masse des X-Atoms, m die Masse der Y-Atome, a der normale Abstand der Y-Atome voneinander, b der normale Abstand des X-Atoms von der Ebene der Y-Atome.

Man findet dann nach einfacher Rechnung die folgenden theoretischen Grundfrequenzen:

$$\nu_2^1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{A \pm \sqrt{A^2 - \frac{12\alpha\beta}{\mu}}}{2p}},$$

$$\nu_4^3 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{B \pm \sqrt{B^2 - \frac{\alpha(1+6\mu\beta}{\mu}}}{2p}}$$

mit

$$A = 3\alpha + \frac{1}{3} + \frac{\beta}{\mu} \quad \text{und} \quad B = \frac{3}{2}\alpha + \frac{1}{6} + \frac{1+6\mu\beta}{6\mu},$$

wo

$$\beta = \frac{b^2}{a^2}, \quad \alpha = \frac{K}{K_1}\left(\frac{3\beta+1}{3}\right)$$

und

$$p = \frac{m(3\beta+1)}{3K'}$$

ist.

ν_1 und ν_2 entsprechen den Schwingungen des X-Atoms längs der Symmetrieachse, während die Y-Atome symmetrisch um diese Achse bleiben. ν_3 und ν_4 geben die Schwingungen des X-Atoms in der Ebene senkrecht der Symmetrieachse.

* D. M. Dennison, Phil. Mag. 1, 195, 1926.

Die ν_n sind also von drei Konstanten α, β und p abhängig. Wir bilden die Verhältnisse ν_n/ν_1 ($n = 1$ bis 4), die nur von den beiden Konstanten α und β abhängig sind, und zeichnen eine Reihe von Kurven ν_n/ν_1 mit verschiedenen α-Werten und als Funktion von β. Dann lassen sich leicht die Bedingungen finden, unter welchen die beobachteten Frequenzverhältnisse mit den theoretischen in Übereinstimmung gebracht werden können. So werden die Konstanten α und β bestimmt und weiter p, K und K'.

In der Tabelle 4 sind die berechneten und beobachteten Frequenzen zusammengestellt.

Tabelle 4.

Molekül	$\frac{b}{a}$	K'	K	ν_n ber.	ν_n beob.	Fehler %
PCl_3 . .	0,48	$20{,}1 \cdot 10^4$	$7{,}5 \cdot 10^4$	$\nu_4 = 208$	$A = 190$	+ 9,5
				$\nu_2 = 257$	$B = 256$	+ 0,4
				$\nu_3 = 457$	$C = 485$	− 5,8
				$\nu_1 = 510$	$D = 510$	0
PBr_3 . .	0,42	$19{,}4 \cdot 10^4$	$4{,}7 \cdot 10^4$	$\nu_4 = 116$	$A = 115$	+ 0,9
				$\nu_2 = 155$	$B = 161$	− 3,7
				$\nu_3 = 381$	$C = 379$	+ 0,5
				$\nu_1 = 397$	$D = 397$	0

Für PCl_3 ist die Zuordnung $A - \nu_4$, $B - \nu_2$, $C - \nu_3$ und $D - \nu_1$ ganz sicher, während für PBr_3 auch eine andere Möglichkeit existiert, indem mit $b/a = 0{,}37$ eine ebenso gute Übereinstimmung der beob-

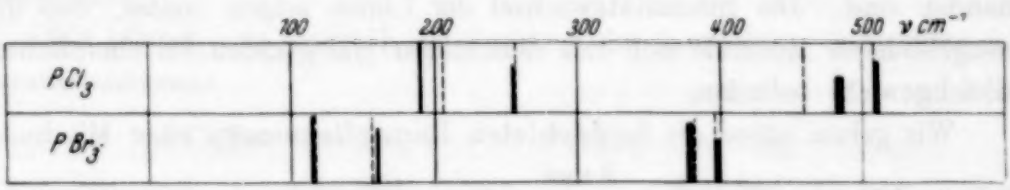


Fig. 2. Beobachtete und berechnete Grundfrequenzen des PCl_3 und PBr_3.
—— beob. — — — ber.

achteten und berechneten Frequenzen erreicht werden kann, wobei aber D als ν_3 und C als ν_1 zu identifizieren sind. Die Intensitätswechsel der Frequenzen C und D in PCl_3 und PBr_3, wie aus der Fig. 2 besonders klar hervorgeht, sprechen für die letzte Zuordnung.

Die Übereinstimmung ist überall recht gut, wie auch aus der Fig. 2 klar hervorgeht.

In beiden Fällen gilt aber, daß die K-Werte beim Übergang vom Chlorid bis zum Bromid beträchtlich abnehmen, während K' ungefähr

denselben Wert beibehält. In dem Bromidmolekül ist die Höhe der Pyramide relativ zum Abstande der Y-Atome etwas kleiner als in dem Chloridmolekül. Die Variation ist aber ziemlich klein.

5. Gemischte Halogenide. Es ist zu erwarten, daß sich in Mischungen von PCl_3 und PBr_3 gemischte Halogenide von der Form PCl_2Br und $PClBr_2$ bilden. Es liegt nahe — in Analogie mit dem früher untersuchten System $SnCl_4 + SnBr_4$ —, auf leicht verschiebbare Gleichgewichte der folgenden Form im voraus zu schließen:

$$2\,PCl_3 + PBr_3 \rightleftarrows 3\,PCl_2Br,$$
$$PCl_3 + 2\,PBr_3 \rightleftarrows 3\,PClBr_2,$$

und die Bildung der Molekülsorten PCl_2Br und $PClBr_2$ sollten demnach in variierenden Mischungsverhältnissen der Komponenten in variierenden Konzentrationen vorliegen.

Unsere Ramanaufnahmen haben diese Annahmen gut bestätigt, indem die folgenden Hauptresultate festgestellt werden konnten.

1. In Mischungen von PCl_3 und PBr_3 sind neben den Frequenzen der reinen Halogenide auch neue recht schwache Frequenzen gefunden worden, die offenbar neugebildeten Zwischenprodukten zugeschrieben werden müssen.

2. Mit variierenden Mischungsverhältnissen $\left(\frac{2\text{ mol}}{1\text{ mol}}\right.$ und $\left.\frac{1\text{ mol}}{2\text{ mol}}\ PCl_3 + PBr_3\right)$ reiner Halogenide variieren die Intensitäten der neuen Linien in der Weise, daß man feststellen kann, daß *zwei* neue Molekülarten vorhanden sind. Die Intensitätswechsel der Linien zeigen weiter, daß die neugebildeten Moleküle sich mit den reinen Halogeniden im chemischen Gleichgewicht befinden.

Wir geben unten die beobachteten Ramanfrequenzen einer Mischung $PCl_3 + PBr_3$ im Verhältnis $\frac{2\text{ mol}}{1\text{ mol}}$ (A).

$PCl_3 + PBr_3 \frac{2\text{ mol}}{1\text{ mol}}$ $\Delta\nu\ cm^{-1}$:	115	161	190	214	236	257
	(4)	(3)	(4)	(0)	(2)	(2)
	292	332	379	397	425	453
	(1)	($^1/_2$)	(3)	(1)	(0)	($^1/_2$)
	485	510				
	($1^1/_2$)	(2)				

Dieselben Frequenzen wurden in einer Mischung des Verhältnisses $\frac{1\text{ mol}\ PCl_3}{2\text{ mol}\ PBr_3}$ (B) beobachtet, jedoch waren die Intensitäten der Linien dann nicht dieselben. Die Intensitätsvariationen gehen aus der Fig. 3

klar hervor. Die beiden letzten Spektren sind diejenigen der gemischten Halogenide PCl_2Br und $PClBr_2$ mit den Frequenzen:

$$a = 214,\ b = 236,\ c = 292,\ d = 332,\ e = 425,\ f = 453.$$

Da in der Mischung *A* wegen der Verschiebung des Gleichgewichtes die Bildung von PCl_2Br, in der Mischung *B* die Bildung von $PClBr_2$ bevorzugt

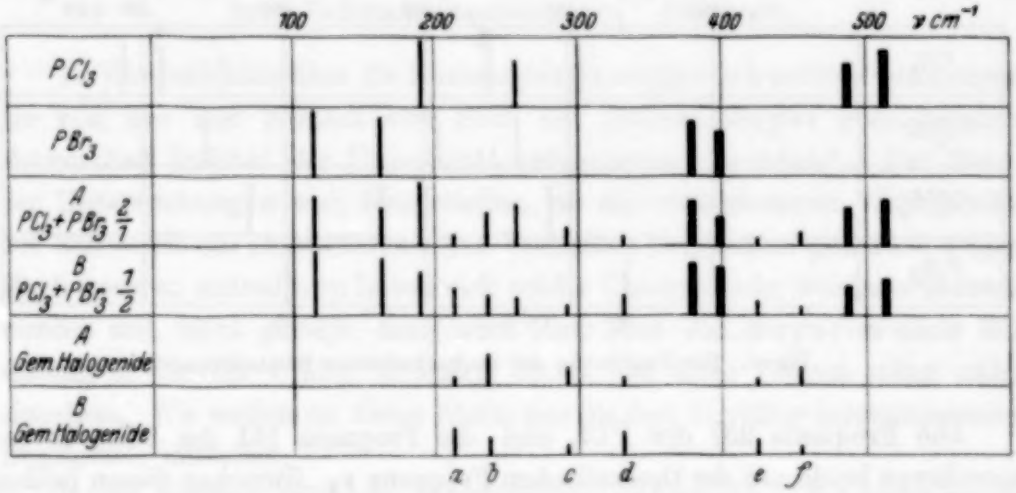


Fig. 3. Ramanspektren von PCl_3 und PBr_3 und Mischungen PCl_3 + PBr_3.

ist, dürfen wir infolge der Intensitätsvariationen die Frequenzen *b*, *c* und *f* dem Molekül $PClBr$, die Frequenzen *a*, *d* und *e* dem Molekül $PClBr_2$ zuschreiben.

Wir können also hiernach die Spektren der gemischten Halogenide so zusammenfassen:

PCl_2Br:	$PClBr_2$:
$b = 236$,	$a = 214$,
$c = 292$,	$d = 332$,
$f = 453$.	$e = 425$.

Die Frequenzen *e* und *f* sind beide sehr schwach und wir möchten betonen, daß die Lage im Spektrum und die Zuordnung uns nicht ganz sicher erscheint.

In Fig. 4 haben wir die Spektren der reinen und der gemischten Halogenide nach der Zahl der Cl-Atome zusammengestellt (ohne Intensitätsangabe). Die regelmäßige Variation der Frequenzen durch Einführung von Br-Atomen geht aus dieser Figur besonders klar hervor.

Zum Beispiel: Die Frequenz 485 des PCl_3 und die Frequenz 397 der PBr_3 haben wir in den theoretischen Überlegungen mit der theoretischen

Frequenz ν_3 identifiziert. In der Schwingung, die mit ν_3 korrespondiert, bewegt sich das P-Atom senkrecht zu der Symmetrieachse.

Die zwischen den beiden ν_3 des PCl_3 und PBr_3 liegenden Frequenzen der gemischten Moleküle sind wohl einer entsprechenden Schwingung dieser Moleküle zuzuschreiben. Diese Frequenz erleidet also eine gesetzmäßige Variation, wenn man von PCl_3 durch PCl_2Br und $BClBr_2$ bis PCl_3 übergeht.

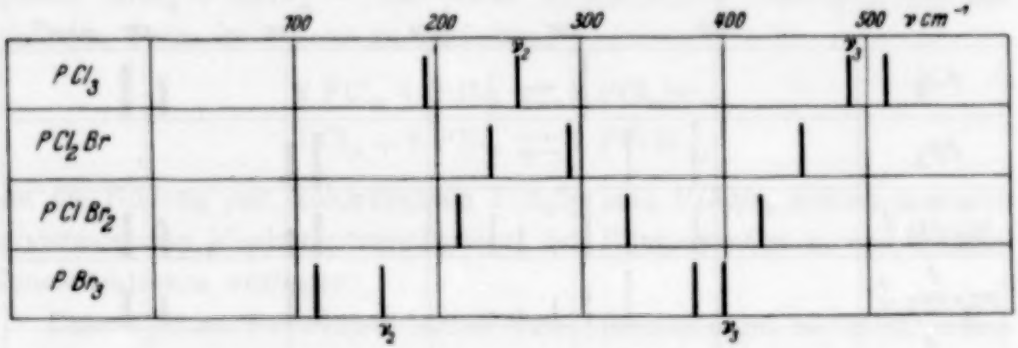


Fig. 4. Die Zuordnung der neubeobachteten Ramanfrequenzen.

Die Frequenz 257 des PCl_3 und die Frequenz 161 des PBr_3 korrespondieren beide mit der theoretischen Frequenz ν_2. Zwischen diesen beiden Frequenzen liegen die Frequenzen $b = 236$ des PCl_2Br und $a = 214$ des PBr_3, die offenbar entsprechende Schwingungen der gemischten Moleküle darstellen. Von ν_2 des PCl_3 bis ν_2 des PBr_3 nimmt diese Frequenz mit der Einführung von Bromatomen gesetzmäßig ab, wie aus der Fig. 4 besonders klar hervorgeht.

Wir werden in einem später, an anderer Stelle erscheinenen, Bericht auf dieses Thema zurückkommen.

Nidaros (Trondhjem), Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Februar 1931.

Der Ramaneffekt einiger Schwefelverbindungen.

Von **Frank Matossi** und **Hubert Aderhold** in Breslau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Februar 1931.)

Es wurden die Rámanspektra einiger Schwefelverbindungen untersucht. Aus den beobachteten Frequenzen wird u. a. die Struktur von S_2Cl_2 und $SOCl_2$ bestimmt. Außerdem wird der von Mecke eingeführte Begriff der „Valenz- bzw. Deformationsschwingung" diskutiert.

1. Wir berichten über die Ramanspektra einiger Schwefelverbindungen, die von uns auf Wunsch von Prof. Dr. Julius Meyer vom hiesigen chemischen Institut der Universität aufgenommen wurden*. Der Zweck der Untersuchungen war, festzustellen, ob die verschiedenen Wertigkeiten des Schwefels ein charakteristisches Verhalten im Ramanspektrum zeigen. Nach unseren Aufnahmen haben sich solche Unterschiede, wie kurz bemerkt werden soll, nicht gezeigt, doch wird Herr Prof. Jul. Meyer in einer Mitteilung in der ZS. f. allg. u. anorg. Chem. auf diese Fragen selbst näher eingehen. Wir wollen an dieser Stelle nur die den Physiker interessierenden Ergebnisse mitteilen.

2. Es wurden folgende Flüssigkeiten untersucht: Schwefelchlorür, S_2Cl_2, Schwefeldioxyd, SO_2, Schwefelkohlenstoff, CS_2, Thionylchlorid, $SOCl_2$, Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, Monochlorschwefelsäure, SO_2ClOH, Dimethylsulfit $OS(OCH_3)_2$, Diäthylsulfit, $OS(OC_2H_5)_2$, Dimethylsulfid, $(CH_3)_2S$, Diäthylsulfid, $(C_2H_5)_2S$ und Methyl-Äthylsulfid, $CH_3 . C_2H_5 . S$; außerdem kristalliner Schwefel.

Ein Teil davon ist schon von anderen Autoren untersucht worden, so Schwefel von Krishnamurti**, Monochlorschwefelsäure von Nisi***; Schwefeldioxyd haben Dickinson und West**** im gasförmigen Zustand untersucht, Bhagavantam† im flüssigen Zustand. Die Aufnahmen des Schwefelkohlenstoffs haben wir wiederholt, weil unser erstes Resultat†† unvollständig war, wie bereits Krishnamurti, l.c., bemerkt hat†††. Unsere

---

* Wir danken Herrn Prof. Jul. Meyer besonders für seinen Rat bei Fragen chemischer Natur und die Herstellung der untersuchten Flüssigkeiten. Sodann danken wir Herrn Prof. Cl. Schaefer für sein Interesse an der Arbeit und die Bereitstellung der Institutsmittel.

** P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 105, 1930.

*** H. Nisi, Jap. Journ. Phys. **5**, 134, 1929.

**** R. G. Dickinson und S. S. West, Phys. Rev. **35**, 1126, 1930.

† S. Bhagavantam, Ind. Journ. Phys. **5**, 35, 1930.

†† Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, Phys. ZS. **30**, 581, 1929.

††† Vgl. auch A. Ganesan u. S. Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. **4**, 195, 1929.

neue Aufnahme zeigt jetzt das gleiche Ergebnis wie bei Krishnamurti, und ebenso stimmen unsere Messungen an Schwefel, Monochlorschwefelsäure und Schwefeldioxyd mit denen der genannten Autoren innerhalb weniger Ångström überein, nur findet Nisi einige Linien mehr als wir.

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei unseren früheren Messungen†. Bei den meisten Substanzen konnten die Ramanspektra im blauen und violetten Spektralbereich aufgenommen werden; hier wurden wieder Ilfords Golden-Iso-Zenith-Platten benutzt. Nur bei dem Schwefelkristall und dem gelben Schwefelchlorür mußte in der gelben und grünen Region des Spektrums gearbeitet werden. Zunächst haben wir hier Ilfords Panchromatic-Platten verwandt, später ausschließlich Perutz-Silbereosin-Platten, die auf der Rückseite mit einem Aufstrich versehen wurden, um vollständige Lichthoffreiheit zu erreichen. Die Eosinplatte kürzte die Belichtungszeit bei Schwefelchlörür z. B. von 30 Stunden auf 7 Stunden ab. Die Messungen im gelbgrünen Spektralgebiet wurden durch die relativ geringe Dispersion einerseits und die Häufigkeit der Quecksilberlinien in dieser Gegend anderseits sehr erschwert. Die störenden Hg-Linien versuchten wir mit gewissem Erfolg durch Verwendung eines Monochromatfilters P von Carl Zeiss, Jena, abzuschwächen. Die geringere Dispersion dagegen hat die Genauigkeit in der Bestimmung der Ramanfrequenzen herabgesetzt. Es kam hinzu, daß die Ramanlinien von Schwefelchlorür auffallend breit waren.

Tabelle 1. S_2Cl_2.

Erregende Hg-Linie Å	Ramanlinien Stokes Å	Ramanlinien antistokes Å	Ultrarotwellenlängen μ	Intensität Bemerkungen
5790,5	5942,7	5647,5	22,6*	sst††
	5872,2	—	41,6	sw
	5859,8	5722,0	48,9*	st
	5826,5	—	93,7	st
5769,2	5918,8	5627,7	22,9*	—
	—	5691,7	42,1	—
	5840,0	5703,8	49,9*	—
	—	5736,1	98,5	—
5460,7	5598,7	5334,0	22,2*	
	5536,2	5393,0	40,5*	genaueste Werte
	5526,0	5402,0	50*	
	5494,5	5431,6	90*	

† Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 289, 1930.

†† sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, sw = schwach, ssw = sehr schwach.

3. Die Tabellen 1 bis 9 geben unsere Ergebnisse für die noch nicht anderweitig untersuchten Substanzen wieder. Tabelle 10 enthält sodann eine Zusammenstellung der von uns gefundenen Ramanfrequenzen, wobei die Art der Unterstreichung die Stärke der Linien andeuten soll (* bedeutet: Mittelwert aus Stokesscher und antistokesscher Linie).

Tabelle 2. $SOCl_2$.

Hg-Linie	Ramanlinien		λU.-R.	Intensität Bemerkungen
4358,6	4604,5	—	8,15	m
	4453,0	4267	20,5*	st
	4443,6	4276	22,8*	st
	4424,5	4294	29,2*	sst
	4412,7	4305	35,5*	st
	4395,5	4322	52,0*	st
4077,8	4161,0	—	20,4	—
	4153,0	—	22,5	—
4046,8	4259,5	—	8,13	—
	4129,0	—	20,3	—
	4121,0	—	22,5	—
	4104,5	3991	29,1*	—
	4094,0	4001	35,3*	—
	—	4015	51,9*	—

Tabelle 3. SO_2Cl_2.

Hg-Linie	Ramanlinien		λU.-R.	Intensität Bemerkungen
4358,6	4643,4	—	7,10	sw
	4594,5	—	8,45	m
	4466,5	—	18,0	st
	4437,6	4281,8	24,48*	sst
	4432,5	4285,5	26,0*	m
	4427,5	—	28,1	sw
	4411,0	4305,5	36,5*	m
	4399,2	4318,0	47,5*	st
4077,8	4173,0	—	17,9	—
	4147,0	—	24,47	—
4046,8	4291,0	—	7,10	—
	4250,5	—	8,42	—
	4140,6	—	17,9	—
	4114,8	—	24,49	—
	4111,0	3981,0	25,9*	—
	4092,8	4001,5	36,0*	—
	4081,7	4012,0	47,2*	—

Tabelle 4. $OHSO_2Cl$.

Hg-Linie	Ramanlinien		λU.-R.	Intensität Bemerkungen
4358,6	4648,4	—	7,0	sw
	4595,6	—	8,45	sw
	4539,5	—	10,9	sw
	4476,9	—	16,5	sw
	4455,0	—	20,1	sw
	4437,8	4279,7	24,4*	sst
	4416,3	4301,8	33,3*	sw
	4395,9	—	51,4	ssw (fehlt b. Nisi)
4046,8	4256,4–4245,5	—	8,2–8,7	—
	4203,6	—	10,8	—
	4150,0	—	16,3	—
	4130,5	—	20,1	—
	4115,5	3979,6	24,2*	—
	4097,5	—	33,0	—

Tabelle 5. Dimethylsulfit.

Hg-Linie	Ramanlinien	λU.-R.	Intensität Bemerkungen
4358,6	4998,5	3,39	st
	4650,8	6,94	sw
	4569,3	9,45	sw
	4550.6	10,33	ssw
	4502,0	13,67	sw
	4494,2	14,45	sw
	4469,5	17,15	sw
	4444,5	22,6	sw
	4438,0	24,4	sw
4046,8	4608,6	3,32	m
	4594,5	3,39	st
	4298,2	6,92	—
	4253,4	8,33	sw
	4170,5	13,65	—
	4163,7	14,43	—
	4144,0	17,20	—
	4121,5	22,4	—
	4114,0	24,4	—
3650,3	4098,0	3,33	—
	4091,0	3,39	—

4. Bei Betrachtung der Tabellen fällt auf, daß die Valenzen des S-Atoms keinen merkbaren Einfluß auf das Ramanspektrum zu haben scheinen. Irgendeine Gesetzmäßigkeit in dieser Richtung ist wenigstens nicht zu erkennen.

Wenn wir versuchen, nach der Auffassung von Dadieu und Kohlrausch die charakteristischen Frequenzen bestimmter Bindungen aus-

zusondern, so können wir das Auftreten der bekannten CH-Frequenzen bei etwa 3000 cm^{-1} überall da feststellen, wo solche Bindungen tatsächlich vorhanden sind (Tabelle 10, Spektrum 6 bis 10). Es handelt sich um die beiden Linien bei 2920 bis 2950 cm^{-1} und bei 2980 bis 3010 cm^{-1}. Beim Methyl-Äthylsulfid ist jede dieser Linien in ein Dublett aufgespalten (vgl. jedoch Tabelle 9). Die Linien bei 2930 cm^{-1} sind nach Dadieu und

Tabelle 6. Diäthylsulfit.

Hg-Linie	Ramanlinien	$\lambda_{U.-R.}$	Intensität Bemerkungen
4358,6	5007,0	3,34	m
	4995,0	3,42	m
	4650,5	6,95	sw
	4576,8	9,12	sw
	4556,0	10,0	sw
	4501,7	13,66	m
	4469,5	17,15	sw
	4437,0	24,5	sw
4046,8	4600	3,36	—
	4591	3,41	—
	4298	6,93	—
	4267	7,85	—
	4253	8,33	—
	4235	9.11	—
	4218	10,0	—
	4170,5	13,65	—
	4144	17,20	—
	4114,5	24,5	—
3650,3	4094,5	3,36	—
	4088,5	3,41	—

Tabelle 7. Dimethylsulfid.*

Hg-Linie	Ramanlinien	$\lambda_{U.-R.}$	Intensität Bemerkungen
4358,6	5007,5	3,33	m
	4995,0	3,42	m
	4502,0	13,67	sw
	4494,2	14,45	m
4046,8	4170,5	13,65	—
	4163,7	14,43	—
3650,3	4101,2	3,32	—
	4085,1	3,43	—
3654,8	4091,0	3,44	—

* Die Auswertung war durch starke Fluoreszenz behindert.

Kohlrausch* der CH-Bindung der CH_3-Gruppe zuzuordnen, was unserem Befund durchaus entspricht. Die von uns bei 3000 cm^{-1} gefundenen Linien passen dagegen nicht in das von Dadieu und Kohlrausch gegebene Schema. Die Linie bei 1440 cm^{-1} ist nach denselben Autoren wahrscheinlich einer Transversalschwingung („Deformationsschwingung" nach Mecke, vgl. weiter unten) zuzuschreiben.

Eine bestimmte Frequenz der SO-Bindung zuzuordnen, stößt auf Schwierigkeiten. Solche Schwierigkeiten haben schon Pringsheim und Yost** festgestellt. In unserem Falle müßte diese SO-Frequenz bei SO_2 zu 1146 cm^{-1} angenommen werden, bei dem SO_4-Ion hatten wir sie früher zu etwa 1000 cm^{-1} bestimmt. Für $SOCl_2$ würde sie bei 1229 cm^{-1}, für SO_2Cl_2 bei 1180 cm^{-1} in den Sulfiten bei 1200 cm^{-1} anzunehmen sein. Ihre Lage ist weit weniger konstant, als dies bei anderen derartigen Frequenzen konstatiert werden kann, und es fragt sich daher, ob eine bestimmte S—O-Frequenz angenommen werden kann.

Ebensowenig scheint sich eine Cl—Cl-Frequenz und eine O—O-Frequenz feststellen zu lassen. Dies würde allerdings der chemischen Auffassung, die zwischen diese Atome keine Valenzstriche setzt, entsprechen. Eine

Tabelle 8. Diäthylsulfid.

Hg-Linie	Ramanlinien	λR.-U.	Intensität Bemerkungen
4358,6	4995,5	3,42	m
	4650,9	6,94	sw
	4628,2	7,5	sw
	4576,5	9,14	sw
	4550,0	10,2	sw
	4494,2	14,45	sw
	4488,0	15,2	sw
	4482,2	15,8	sw
4046,8	4600,0	3,36	m
	4591,0	3,41	m
	4298,0	6,93	—
	4163,7	14,43	—
	4158,3	15,1	—
	4154,5	15,6	—
3650,3	4099,0	3,33	—
	4093,3	3,37	—
	4087,2	3,42	—
3654,8	4093,3	3,42	Zuordnung nicht sicher
3662,9	4099,0	3,45	Zuordnung nicht sicher —

* Vgl. z. B. A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 251, 1930.

** P. Pringsheim u. M. Yost, ZS. f. Phys. **58**, 1, 1929.

S—Cl-Schwingung könnte man bei etwa 200 cm^{-1} vermuten, doch scheint uns diese Vermutung nach den unten angeführten Berechnungen nicht zuzutreffen.

Von besonderem Interesse scheint die bei 733 cm^{-1} gelegene Frequenz zu sein, die nach Pal und Sen Gupta* der S—C-Schwingung zuzuordnen ist. Wir finden sie im Dimethyl- und Methyläthylsulfid, im Diäthylsulfid aber nach kleineren Frequenzen verschoben (bei 693 cm^{-1}). Wenn man annimmt, daß die CH_3- bzw. C_2H_5-Gruppe als Ganzes gegen das S-Atom

Tabelle 9. Methyläthylsulfid.

Hg-Linie	Ramanlinien	λU.-R.	Intensität Bemerkungen
4358,6	5007	3,33	st
	4995	3,42	st
	4650—4643	6,9—7,1	m
	4626,5	7,5	sw
	4577	9,1	ssw
	4569	9,45	ssw
	4550,5	10,30	sw
	4501,5	13,65	st
	4491	14,80	sw
	4486	15,35	st
	4426	28,4	sw
	4412	36,0	sw
	4400	46,4	sw
4046,8	4608	3,33	—
	4591	3,41	—
	4301—4291	6,9—7,1	—
	4238,5	9,0	—
	4226	9,5	—
	4213	10,27	—
	4170,5	13,65	—
	4161	14,80	—
	4157	15,31	—
	4104	28,9	—
	4093	35,6	—
	4085	43,1	—
3650,3	4104	3,31	m**
	4101	3,33	st
	4087	3,42	m
	4085	3,43	st
3654,8	4093	3,42	m
	4091	3,44	m
3662,9	4104	3,42	—
	4101	3,44	—

* N. N. Pal u. Sen Gupta, Ind. Journ. Phys. **5**, 13, 1930.

** Die Identifizierung, insbesondere die Dublettstruktur dieser Linien, scheint nicht ganz gesichert zu sein, da die im Blauen nachgewiesenen langwelligen Ramanfrequenzen überlagert sein können.

Tabelle 10. Ramanfrequenzen in cm^{-1}.

1	S	85	156	220	248	429	475				
2	S_2Cl_2	110	200	247	451						
3	$SOCl_2$	192	282	343	443	488	1229				
4	SO_2Cl_2	209	274	385	408	556	1182	1410			
5	SO_2ClOH	194	300	410	498	606	920	1183	1430		
6	$OS(OCH_3)_2$	410	443	583	692	732	978	1059	1200	1440	2950
				3000							
7	$OS(C_2H_5)_2$	410	583	733	1000	1097	1200	1275	1440	2932	2978
8	$(CH_3)_2S$	693	733	2920	3000						
9	$(C_2H_5)_2S$	646	660	693	977	1095	1333	1440	2930	2980?	3000
10	$CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot S$	216	278	352	653	676	733	971	1058	1098	1333	1430
				2918	2922?		3010	3030?			

schwingt, dann müßte wegen der größeren Masse der C_2H_5-Gruppe diese Frequenz bei Diäthylsulfid allerdings noch wesentlich kleiner sein. Diese Annahme ist aber sehr unwahrscheinlich und auch mit der Erfahrung, wie man sieht, nicht im Einklang. Es sind nämlich nur bei Methyläthylsulfid, aber nicht bei Diäthylsulfid, einige langwellige Frequenzen beobachtet worden, die wir nicht deuten können. Sie dürften vielleicht Deformationsschwingungen entsprechen. Vielleicht könnte man auch annehmen, daß die Linie bei 660 bzw. 658 bzw. 693 cm^{-1} der C—S-Bindung zuzuordnen ist, da diese Linien der inaktiven Schwingung bei CS_2 (658 cm^{-1}) entsprechen dürften; dann müßte die kurzwellige aktive Schwingung nach den Formeln von Dennison* bei etwa 1000 cm^{-1} liegen, wo tatsächlich Linien beobachtet werden. Ihr Fehlen bei Dimethylsulfid könnte durch die große Intensität des kontinuierlichen Spektrums erklärt werden.

Die Linie bei 733 cm^{-1} tritt sonderbarerweise auch im Spektrum 6 und 7 der Tabelle 10 auf, obwohl dort keine C—S-Bindung vorhanden sein soll. Möglicherweise hat sich die Substanz in die isomere Verbindung $O_2S(OCH_3)(CH_3)$ umgelagert, wofür auch spricht, daß ein anfänglich beobachtetes intensives kontinuierliches Fluoreszenzspektrum mit der Zeit schwächer wurde.

5. Wir wenden uns nun der Diskussion der beiden einfachsten Spektren zu, nämlich der von S_2Cl_2 und $SOCl_2$.

* D. M. Dennison, Phil. Mag. **1**, 195, 1926.

Es ist bekanntlich sehr schwierig, die Eigenschwingungen mehratomiger Moleküle vollständig ohne Vernachlässigung zu berechnen, besonders wenn in der Struktur des Moleküls nur wenig Symmetrieelemente vorhanden sind. Nun hat kürzlich Mecke* vorgeschlagen, die Eigenfrequenzen einer Molekel in sogenannte Valenz- und Deformationsschwingungen einzuteilen. Die ersteren sollen nur längs der Verbindungslinie zweier benachbarter Atome stattfinden und die Gestalt des Moleküls nicht verändern, während die Deformationsschwingungen die Abstände der Atome in erster Näherung ungeändert lassen und nur die Winkel zwischen den Valenzstrichen ändern. Bei linearen Molekülen, wie z. B. CO_2, ist diese Einteilung ohne weiteres brauchbar und ohne Bedenken anwendbar. Die Deformationsschwingung ist hier die 14 μ-Bande, bei der das C-Atom senkrecht zur Verbindungslinie der O-Atome schwingt. Diese tritt im Ramaneffekt nicht auf, da die Kraftverteilung symmetrisch ist, was bei allen reinen Deformationsschwingungen der Fall sein dürfte. Man hätte deshalb in dieser Tatsache ein bequemes physikalisches Kriterium, Deformationsschwingungen von Valenzschwingungen zu unterscheiden, doch gibt es einerseits auch symmetrische Valenzschwingungen, und anderseits versagt die Meckesche Einteilung im Prinzip bei komplizierteren, insbesondere bei räumlichen Molekülmodellen.

Als Beispiel sei hier nur das Spektrum der CO_3-Gruppe und der Tetraedermoleküle (SO_4-Gruppe, CCl_4 usw.) angeführt, wo zwar reine Valenzschwingungen auftreten, nämlich die inaktive 9 μ-Schwingung der Carbonate, und die inaktive Pulsation bei dem Tetraedermolekül, reine Deformationsschwingungen aber außer der 11 μ-Frequenz der Carbonate fehlen**. In den Formeln für die Berechnung der Tetraederfrequenzen*** treten auch tatsächlich neben den Spannungen selbst (die für Transversalschwingungen allein maßgebend sind) immer die Spannungskoeffizienten (Longitudinalschwingungen) in nicht zu vernachlässigender Größe auf.

Es scheint daher, daß die Meckesche Einteilung zwar in gewissen einfachen Fällen ein brauchbares Mittel ist, ein komplizierteres Spektrum qualitativ zu verstehen, wie Mecke z. B. bei Äthylen und Acetylen zeigt, daß man daraus aber keine Schlüsse quantitativer Art ziehen kann. Einen Beitrag zur Diskussion dieser Fragen sollen auch die im folgenden dar-

* R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 173, 1930.

** Vgl. hierzu Cl. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 351ff. Berlin 1930.

*** D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925; Cl. Schaefer, ZS. f. Phys. **60**, 586, 1930.

gelegten Berechnungen liefern. Wir beschränken uns dabei auf die Berechnung der Valenzschwingungen, da die Berechnung der Deformationsschwingungen allein aus den schwingenden Massen zu keinem Resultat führte und über die verschiedenen Deformationskräfte keine Aussage gemacht werden kann; außerdem treten Deformationsschwingungen im Ramaneffekt, wie oben schon bemerkt wurde, nur selten auf.

Wir nehmen für die Moleküle S_2Cl_2 und $OSCl_2$ folgendes Modell an (Fig. 1) entsprechend der Schreibweise der Chemie: $S{=}S\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix}$. Ein geradliniges Modell ist, wie hier gleich gesagt sei, mit den beobachteten Frequenzen nicht vereinbar. Wir nehmen weiter an, daß nur zwischen S und S bzw. S und Cl Kräfte wirken sollen, die in Fig. 1 mit k_1 und k_2 bezeichnet sind, ebenfalls in Analogie zur chemischen Formel.

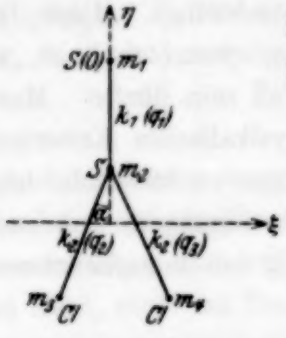


Fig. 1.

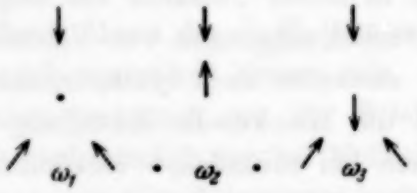


Fig. 2.

Zunächst nehmen wir also mit Mecke an, daß die Schwingungen nur längs der Valenzstriche stattfinden sollen. Welche Schwingungen man dann zur Berechnung wählt, ist in gewisser Weise willkürlich, doch haben sich die in Fig. 2 angegebenen als am besten geeignet herausgestellt und sind wohl auch am wahrscheinlichsten.

In bekannter Weise erhält man für diese Schwingungsfrequenzen folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned} \omega_1^2 &= \frac{k_1 \dfrac{4m_3^2}{m_1^2}\cos^2\alpha + 2k_2}{\dfrac{2m_3^2}{m_1}\cos^2\alpha + m_3}, \qquad \omega_2^2 = \frac{2k_1\left(1+\dfrac{m_2}{m_1}\right)^2 + 4k_2\cos^2\alpha}{\dfrac{m_2^2}{m_1} + m_2},\\ \omega_3^2 &= \frac{2k_2\left(\dfrac{m_1+m_2}{2m_3} + \cos^2\alpha\right)^2}{\dfrac{(m_1+m_2)^2}{4m_3} + \dfrac{m_1+m_2}{2}\cos^2\alpha}. \end{aligned}\right\} \quad (A)$$

Hieraus kann man zunächst für S_2Cl_2 die Größen k_1, k_2 und α berechnen, wenn man ω_1 bis ω_3 mit den beobachteten Frequenzen identifiziert. Dabei führte nur die Zuordnung $\omega_1 = 247\,cm^{-1}$, $\omega_2 = 451\,cm^{-1}$, $\omega_3 = 200\,cm^{-1}$ zu brauchbaren Resultaten. ω_2 entspricht der inaktiven S=S-Schwingung, die am stärksten auftreten sollte, was auch der Fall ist. ω_3 als fast kraftsymmetrische Schwingung sollte wohl schwächere Ramanlinien geben als ω_1, doch ist das beobachtete Intensitätsverhältnis gerade umgekehrt, wenn auch nicht ausgeprägt. Die Linie bei $110\,cm^{-1}$ dürfte einer Deformationsschwingung zukommen. Für k_1, k_2 und α erhält man

$$k_1 = 159{,}5,\quad k_2 = 45{,}0 \text{ (in willkürlichen Einheiten)}^*,\quad \alpha = 44^0.$$

Es ist also $k_1 : k_2 = 3{,}55$. Berechnet man die Kräfte für die mittleren Amplituden der Schwingungen**, dann erhält man etwa 2,4 für das Verhältnis der Kräfte, während Dadieu und Kohlrausch, l. c., einen Wert von 2,02 für das Verhältnis der Doppelbindung zur einfachen Bindung erhalten, so daß unser Wert plausibel erscheint.

Für die Berechnung von $OSCl_2$ wurde nun k_2 dem Wert bei S_2Cl_2 gleichgesetzt, k_1 dann aus $\omega_2 = 1229\,cm^{-1}$ (S=O-Schwingung) für eine Reihe von Winkeln α berechnet und sodann ω_1 und ω_3 bestimmt. Der beste Anschluß an die Beobachtungen ergibt sich für

$$\alpha = 76^0,\quad k_1 = 809,\quad k_2 = 45.$$

Damit wird $\omega_3 = 212\,cm^{-1}$ (beobachtet $192\,cm^{-1}$), $\omega_1 = 488\,cm^{-1}$ (beobachtet $488\,cm^{-1}$). Die übrigen Frequenzen bleiben unerklärt.

6. Nachdem wir so die Meckesche Anschauung quantitativ verwertet haben, wollen wir dieselbe Rechnung in etwas strengerer Weise nach der Theorie der kleinen Schwingungen durchführen. Um die Rechnung allerdings praktisch durchführen zu können, müssen wir einige Vernachlässigungen einführen, die ebenfalls darauf hinauslaufen, nur die Valenzschwingungen zu berücksichtigen, jedoch in anderem Sinne als bei Mecke.

Wir setzen zunächst die Massen von S und Cl einander gleich, was nur die Zahlenwerte etwas abändern kann. Die potentielle Energie setzen wir wie folgt an:

$$U = k_1 q_1^2 + k_2 (q_2^2 + q_3^2),$$

wo q_1 die relative Verrückung von m_1 gegen m_2, q_2 bzw. q_3 entsprechend für die Massen m_2 gegen m_3 bzw. m_4 (vgl. Fig. 1). U wird sodann in kartesische

* Für m_i wurden die Atomgewichte eingesetzt, die Wellenzahlen wurden durch 100 dividiert.

** A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, l. c., S. 278.

Koordinaten (ξ, η, siehe Fig. 1) transformiert, sodann werden mittels des Schwerpunktsatzes zwei Koordinaten eliminiert. Ferner wird $\xi_1 = 0$ gesetzt, da wir nur abstandsändernde Kräfte eingeführt haben; dadurch entfällt die Notwendigkeit der Benutzung des Impulssatzes. Es werden nur ebene Schwingungen betrachtet.

In üblicher Weise erhält man dann aus der Säkulardeterminante folgende Lösungen für die Frequenzen (zum Unterschied gegen oben mit $\bar{\omega}$ bezeichnet):

$$\left.\begin{aligned} S_2Cl_2: \quad m_2\bar{\omega}_1^2 &= 2k_2(1+2\sin^2\alpha), \\ m_2\bar{\omega}_{2,3}^2 &= 2k_1 + k_2(1+2\cos^2\alpha) \\ &\pm \sqrt{[2k_1 + k_2(1+2\cos^2\alpha)]^2 - 8k_1k_2(1+\cos^2\alpha)}, \end{aligned}\right\} \quad (B)$$

$$\left.\begin{aligned} OSCl_2: \quad m_3\bar{\omega}_1^2 &= 2k_2(1+2\sin^2\alpha), \\ m_3\bar{\omega}_{2,3}^2 &= 3k_1 + k_2(1+2\cos^2\alpha) \\ &\pm \sqrt{[3k_1 + k_2(1+2\cos^2\alpha)]^2 - k_1k_2(12\sin^2\alpha + 28\cos^2\alpha)}. \end{aligned}\right\} \quad (C)$$

Für S_2Cl_2 erhält man hieraus

$$k_1 = 157{,}2, \qquad k_2 = 50{,}6, \qquad \alpha = 44{,}5^0$$

für die Zuordnung

$$\bar{\omega}_1 = 247\ \text{cm}^{-1}, \quad \bar{\omega}_2 = 251\ \text{cm}^{-1}, \quad \bar{\omega}_3 = 200\ \text{cm}^{-1}.$$

Andere Zuordnungen geben unmögliche Werte für die Konstanten. Daran fällt auf, daß k_1, k_2 und α fast identisch mit den nach der einfachen Berechnung erhaltenen sind, daß aber die Zuordnung der beobachteten zu den berechneten Frequenzen eine andere ist, denn $\bar{\omega}_1$ entspricht seiner Schwingungsform nach etwa ω_3, insofern als hier ebenfalls im wesentlichen nur die Cl-Atome gegen die S-Atome schwingen und der Abstand S—S nahezu ungeändert bleibt. Es ist nämlich, wie eine nähere Rechnung zeigt, für $\bar{\omega}_1$

$$\eta_1 = \eta_2 = \frac{\eta_3}{2}, \quad \eta_4 = -2\eta_3, \quad \xi_1 = \xi_3 = 0, \quad \xi_4 = -\xi_2, \quad \xi_2, \eta_3$$

beliebig. $\bar{\omega}_2$ und $\bar{\omega}_3$ sind wesentlich komplizierter.

Die von uns vorgenommene Zuordnung stimmt übrigens besser mit der beobachteten Intensität überein als die in 5. angegebene, da $\bar{\omega}_1$ die schwächste Linie sein soll und tatsächlich ist.

Bei $OSCl_2$ entnehmen wir wie oben k_2 dem Wert für S_2Cl_2, setzen also $k_2 = 50{,}6$, $\bar{\omega}_1$ müssen wir dann mit 282 cm^{-1} identifizieren. Daraus folgt $\alpha = 60^0$. Für $\bar{\omega}_2$ setzen wir die höchste beobachtete Frequenz 1229 cm^{-1} ein. k_1 variiert dann je nach der Wahl von $\bar{\omega}_3$ gemäß der Tabelle 11.

Die Größenordnung von k_1 ist also dieselbe wie bei der Rechnung nach Mecke. Dagegen ist der Wert von α jetzt ein anderer geworden. Welcher Wert für $\bar{\omega}_3$ bzw. k_1 der maßgebende ist, kann noch nicht entschieden werden.

Tabelle 11.

$\bar{\omega}_3$ . . .	192	282	343	443	488 cm^{-1}
k_1 . . .	798	821	842	883	906

Das Fehlen der Kenntnis des ultraroten Spektrums dieser Substanzen erschwert dabei sehr die Deutung des Spektrums; doch ist wegen der kleinen Frequenz der Eigenschwingungen die Ultrarotuntersuchung ziemlich schwierig.

Es sei noch erwähnt, daß Messungen des Dipolmoments an organischen Schwefelverbindungen* für den Winkel α Werte von etwa 70^0 ergeben haben, doch beziehen sich die Messungen nur auf Substanzen mit Phenylgruppen. Die von uns diskutierten Stoffe sind in dieser Beziehung noch nicht untersucht worden, so daß noch nicht mit Sicherheit entschieden werden kann, ob der Unterschied von α für S_2Cl_2 und $OSCl_2$ reell ist.

Bei den hier untersuchten Molekeln führt also die Berechnung der Valenzschwingungen sowohl nach dem Schema von Mecke als auch nach der von uns bevorzugten Methode zu befriedigenden Ergebnissen, doch sind unsere Formeln mit den beobachteten Intensitätsverhältnissen besser im Einklang. Bei der Anwendung auf andere Moleküle, wie z. B. die CO_3-Gruppe, versagt aber die Rechnung im Meckeschen Sinne vollständig; denn nach den Formeln (A) erhält man nämlich ($k_1 = k_2$, $\alpha = 60^0$) für die inaktive Schwingung die kleinste Frequenz, was der Beobachtung widerspricht. Unsere Formeln liefern dagegen immerhin die relative Lage der Frequenzen in der richtigen Größenordnung**. Wenn man also die einfache Einteilung in Valenz- und Deformationsschwingungen beibehalten will, dann darf man diese Schwingungsarten sicher nicht so schematisch definieren, wie es bei Mecke der Fall ist.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1931.

* E. Bergmann, L. Engel u. S. Sándor, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 397, 1930.

** Vollständige Theorie siehe H. Kornfeld, ZS. f. Phys. **26**, 205, 1924; H. H. Nielsen, Phys. Rev. **32**, 773, 1928.

Über die Struktur der Feldgleichungen der Materiewellen.

Von **W. Alexandrow** in Zürich.

(Eingegangen am 16. Februar 1931.)

Es wird im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung* die vierdimensionale (Lorentz-invariante) tensorielle Form der Gleichungen der Wellenmechanik angegeben, welche als Ersatz für die sogenannten quasi-elektromagnetischen (oder Diracschen) Gleichungen dienen kann, die diese Invarianz bekanntlich nicht besitzen. Dabei werden die Gleichungen als Feldgleichungen aufgefaßt. Es zeigt sich, daß neben dem Felde von der Struktur des elektromagnetischen Feldes noch ein anderes, bis jetzt nicht betrachtetes Feld bei der Beschreibung der Materiewellen gleichberechtigt auftritt; dieses zweite Feld würde aus dem elektromagnetischen entstehen, wenn man das physikalische Verhalten des elektrischen und magnetischen Feldes vertauschen, den tensoriellen Charakter aber beibehalten würde; die Potentiale dieses zweiten Feldes bilden einen schiefsymmetrischen Tensor dritten Ranges (mit im wesentlichen vier verschiedenen Komponenten) und ihre Normierung geschieht dadurch, daß man einen schiefsymmetrischen Tensor vierten Ranges (mit im wesentlichen nur einer Komponente) gleich Null setzt. Die Wellengleichungen der Materie entstehen durch Vereinigung beider Felder; die Zusatzglieder M_0, N_0, die man in den sogenannten quasi-elektromagnetischen Gleichungen einführt, sind die linken Seiten der für das vereinigte Feld aufzugebenden Normierungsgleichungen der Potentiale: eines davon ist also zwar, wie gewöhnlich angenommen wird, ein Skalar, das andere aber der oben erwähnte schiefsymmetrische Tensor vierten Ranges.

1. Das elektromagnetische Feld. Das elektromagnetische Feld wird bekanntlich durch das Gleichungssystem von folgender Struktur beschrieben** (wir fügen dabei noch das kosmologische Glied der Weylschen Theorie hinzu, was hier unwesentlich ist, beim späteren Vergleich mit den Feldgleichungen der Materie aber ausschlaggebend wird; λ_0 wäre hier

---

* ZS. f. Phys. **64**, 135, 1930.

** Es wird hier die übliche vierdimensionale (Lorentz-invariante) Tensorrechnung benutzt. Vgl. z. B. W. Weyl, Raum, Zeit, Materie, 4. Aufl. Berlin, Springer, 1923.

eine Länge von kosmischer Größe, später bedeutet sie aber die Comptonwellenlänge h/mc):

(Feldgleichungen)
$$\frac{\partial \varphi_i{}^k}{\partial x_k} = -\frac{\varphi_i}{\lambda_0^2},$$
$$\frac{\partial \varphi_{ik}}{\partial x_l} + \frac{\partial \varphi_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial \varphi_{li}}{\partial x_k} = 0,$$

(Beziehung zwischen dem Feld und den Potentialen)
$$\varphi_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k}$$ (genügt der zweiten Feldgleichung identisch),

(Normierungsgleichung der Potentiale) $\frac{\partial \varphi^k}{\partial x_k} = 0,$

(D'Alembertsche Wellengleichung als Eliminationsresultat)
$$\left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right)\varphi_i = 0 \text{ mit } \Box = \Delta - \frac{\partial^2}{\partial t^2},$$

(Komponenten des Energieimpulstensors oder „Flußtensors")
$$S_i^k = \left(\varphi_{ir}\,\varphi^{rk} + \frac{1}{4}\,\delta_i^k\,\varphi_{rs}\,\varphi^{rs}\right) + \frac{1}{\lambda_0^2}\left(\frac{1}{2}\,\delta_i^k(\varphi_r\,\varphi^r) - (\varphi_i\,\varphi^k)\right).$$

2. Ein hypothetisches Feld mit inhomogener „Induktionsgleichung". Neben dem beschriebenen Felde scheint noch dasjenige Feld von prinzipieller Wichtigkeit zu sein, bei welchem das der „Induktionsgruppe" entsprechende Gleichungssystem das in den Ableitungen inhomogene ist (und welches dem elektromagnetischen Felde auf die Weise entspricht, daß man das physikalische Verhalten der elektrischen und der magnetischen Größen vertauscht, ohne den Tensorcharakter zu ändern). Die Verwirklichung eines solchen Feldes in der Natur ist bis heute noch nicht gefunden worden; wir wollen jedoch später zeigen, daß es im Falle der Materiewellen neben dem Felde von der Struktur des elektromagnetischen eine gleichberechtigte Rolle spielt. Die Potentiale eines solchen Feldes ψ_{ik} sind statt von niederer Stufe als das Feld (wie in 1.) tensoriell von höherem Rang; sie müssen die Komponenten eines in allen Indizes schiefsymmetrischen Tensors dritten Ranges ψ_{ikl} sein; ein solcher Tensor hat aber nur vier dem absoluten Werte nach verschiedene Komponenten

$$\psi_{012},\ \psi_{123},\ \psi_{230},\ \psi_{301},$$

was unter Umständen physikalisch-anschaulich zur Verwechslung mit einem Vierervektor führen könnte.

Ein Feld von beschriebenen Eigenschaften hätte nun folgende Struktur:

(Feldgleichungen)

$$\frac{\partial \psi_i{}^k}{\delta x_k} = 0,$$

$$\frac{\partial \psi_{ik}}{\partial x_l} + \frac{\partial \psi_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi_{li}}{\partial x_k} = \frac{\psi_{ikl}}{\lambda_0^2},$$

(Beziehung zwischen dem Feld und den Potentialen)

$$\psi_{ik} = \frac{\partial \psi_{ik}{}^r}{\partial x_r} \text{ (genügt der ersten Feldgleichung identisch),}$$

(Normierungsgleichung der Potentiale)

$$-\frac{\partial \psi_{ikl}}{\partial x_m} + \frac{\partial \psi_{ikm}}{\partial x_l} + \frac{\partial \psi_{klm}}{\partial x_i} + \frac{\partial \psi_{lim}}{\partial x_k} = 0.$$

Der in dieser Normierungsgleichung auftretende Ausdruck ist ein in allen Indizes schiefsymmetrischer Tensor vierten Ranges; alle seine Komponenten sind aber dem absoluten Werte nach gleich und unterscheiden sich nur durch Vorzeichen, was physikalisch zur Verwechslung mit einem Skalar führen könnte.

(D'Alembertsche Wellengleichung als Eliminationsresultat)

$$\left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) \psi_{ikl} = 0,$$

(Komponenten des „Flußtensors")

$$S_i^k = \left(\psi_{ir}\,\psi^{rk} + \frac{1}{4}\,\delta_i^k\,\psi_{rs}\,\psi^{rs}\right) + \frac{1}{\lambda_0^2}\left(\frac{1}{12}\,\delta_i^k\,\psi_{rsp}\,\psi^{rsp} - \frac{1}{2}\,\psi_i{}^{rs}\,\psi_{rs}{}^k\right).$$

3. Feldgleichungen der Materiewellen in dem vom elektromagnetischen Felde freien Raum. Ich habe nun in der anfangs zitierten Arbeit darauf hingewiesen, daß man die Feldgleichungen der Materie in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes in einer „quasi-elektromagnetischen" Form schreiben kann, die so gebildet ist, daß man die kosmische Länge der Weylschen Theorie durch die Comptonsche Wellenlänge

$$\lambda_0 = \frac{h}{m\,c}$$

ersetzt. Allerdings wird (wie in den gewöhnlichen quasi-elektromagnetischen oder den Diracschen Gleichungen) die Einführung neuer Potentiale g_0, $\mathfrak{g}$ in die „Induktionsgruppe" notwendig, ebenso zweier neuen skalaren Feld-

größen M_0, N_0, welche den linken Seiten der ursprünglichen Normierungsgleichungen für Potentiale gleichgesetzt werden:

$$N_0 = \frac{1}{c}\frac{\partial f_0}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{f},$$

$$-M_0 = \frac{1}{c}\frac{\partial g_0}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{g}$$

(diese Normierungsgleichungen werden somit aufgegeben).

Die Gleichungen lauten dann:

(Feldgleichungen)
$$\operatorname{rot} \mathfrak{M} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{N}}{\partial t} - \operatorname{grad} N_0 = -\frac{\mathfrak{f}}{\lambda_0^2},$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial N_0}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{N} = -\frac{f_0}{\lambda_0^2},$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{N} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial t} + \operatorname{grad} M_0 = -\frac{\mathfrak{g}}{\lambda_0^2},$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial M_0}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{M} = \frac{g_0}{\lambda_0^2};$$

(Beziehung zwischen dem Felde und den Potentialen)

$$\operatorname{rot} \mathfrak{g} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{f}}{\partial t} - \operatorname{grad} f_0 = \mathfrak{N},$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial f_0}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{f} = N_0,$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{f} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t} + \operatorname{grad} g_0 = \mathfrak{M},$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial g_0}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{g} = -M_0;$$

die Normierungsgleichungen für Potentiale sind jetzt durch neue Beziehungen zwischen den Feld- und den Potentialgrößen ersetzt;

(D'Alembertsche Wellengleichung für alle Potentiale) $\left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) = 0$;

(Komponenten der Dichte und des Flusses)

$$l_0 = \frac{1}{2}\left\{\mathfrak{M}^2 + \mathfrak{N}^2 + M_0^2 + N_0^2 + \frac{1}{\lambda_0^2}(\mathfrak{g}^2 + \mathfrak{f}^2 + g_0^2 + f_0^2)\right\},$$

$$\frac{\mathfrak{l}}{c} = \mathfrak{N} \times \mathfrak{M} + M_0 \mathfrak{M} + N_0 \mathfrak{N} + \frac{1}{\lambda_0^2}(\mathfrak{f} \times \mathfrak{g} + g_0 \mathfrak{g} + f_0 \cdot \mathfrak{f})$$

Gegen diese Gleichungen, wie auch gegen die sogenannten quasi-elektromagnetischen (oder Diracschen) Gleichungen ist sofort einzuwenden, daß sie nicht „relativistisch" invariant sind, da sie nicht in vierdimensionaler Lorentz-

invarianter Tensorgestalt geschrieben werden können, was für alle Versuche brauchbare Feldgleichungen der Materie aufzustellen eine prinzipielle Schwierigkeit war.

4. Feldgleichungen der Materiewellen in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes in Lorentz-invarianter vierdimensionaler Tensorform. Es ist eine fundamentale Tatsache, daß die Feldgrößen des elektromagnetischen Feldes neben ihrer statistischen Bedeutung der Wahrscheinlichkeiten für das Verhalten der Lichtquanten eine überaus wichtige physikalische Bedeutung eines beobachtbaren Kraftfeldes haben. Es scheint deshalb unwahrscheinlich, daß die in der Beschreibung der Materiewellen auftretenden Feldgrößen nur eine statistische Bedeutung als Wahrscheinlichkeiten für das Vorhandensein und die Übergänge der Korpuskeln im Bornschen Sinne haben sollen. Man könnte vielmehr der festen Überzeugung sein, daß es auch ein noch unbekanntes Feld gibt, welches mit den Materiekorpuskeln genau so verknüpft ist, wie das elektromagnetische Feld mit Lichtquanten. Dieses mit der Materie verknüpfte unbekannte Feld müßte bei äußerst langsamen Kathodenstrahlen zutage treten; ein solches Feld von großer Wellenlänge sollte als ein ausgesprochenes Wellenfeld (wie Radiowellen) erscheinen: man würde in ihm wohl Ladung und Masse feststellen, doch es sollte prinzipiell unmöglich sein, dabei einzelne Korpuskeln nachzuweisen und zu unterscheiden.

Wir müssen nun auf Grund des Abschnitts 3 vermuten, daß das im Abschnitt 2 beschriebene Feld dabei gleichberechtigt neben ein solches vom Charakter des elektromagnetischen tritt. Wir bezeichnen jetzt die Feldgrößen mit f_{ik} und führen zweierlei Potentiale ein: den Vierervektor f_i und den schiefsymmetrischen Tensor dritter Stufe g_{ikl}, der nur vier dem absoluten Werte nach voneinander verschiedene Komponenten hat:

$$g_{012},\ g_{123},\ g_{230},\ g_{301},$$

der also anschaulich für einen Vierervektor gehalten werden könnte. Die Normierungsgleichungen

$$\frac{\partial f^k}{\partial x_k} = 0,$$

$$-\frac{\partial g_{ikl}}{\partial x_m} + \frac{\partial g_{ikm}}{\partial x_l} + \frac{\partial g_{klm}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{lim}}{\partial x_k} = 0$$

werden aufgegeben und die linken Seiten als neue Feldgrößen eingeführt:

$$\text{Skalar } F = \frac{\partial f^k}{\partial x_k},$$

schiefsymmetrischer Tensor vierten Ranges:

$$-G_{iklm} = -\frac{\partial g_{ikl}}{\partial x_m} + \frac{\partial g_{ikm}}{\partial x_l} + \frac{\partial g_{klm}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{lim}}{\partial x_k};$$

dieser in allen Indizes schiefsymmetrische Tensor hat im wesentlichen nur eine Komponente

$$G_{0123}$$

und könnte deshalb anschaulich als ein Skalar erscheinen.

Durch Vereinigung der in den Abschnitten 1 und 2 beschriebenen Felder erhalten wir so die *vierdimensionale (Lorentz-invariante) Tensorform der Wellengleichungen der Materie in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes*:

(Feldgleichungen)

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial f_i^{\,k}}{\partial x_k} - \frac{\partial F}{\partial x_i} &= -\frac{f_i}{\lambda_0^2}, \\ \frac{\partial f_{ik}}{\partial x_l} + \frac{\partial f_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial f_{li}}{\partial x_k} + \frac{\partial G_{ikl}^{\;\;\;r}}{\partial x_r} &= \frac{g_{ikl}}{\lambda_0^2} \end{aligned}\right\} \left(\lambda_0 = \frac{h}{mc}\right);$$

(Beziehungen zwischen dem Feld und den Potentialen)

$$f_{ik} = \frac{\partial f_k}{\partial x_i} - \frac{\partial f_i}{\partial x_k} + \frac{\partial g_{ik}^{\;\;\;r}}{\partial x_r},$$

$$F = \frac{\partial f^k}{\partial x_k},$$

$$-G_{iklm} = -\frac{\partial g_{ikl}}{\partial x_m} + \frac{\partial g_{ikm}}{\partial x_l} + \frac{\partial g_{klm}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{lim}}{\partial x_k}$$

(die zwei letzten Beziehungen ersetzen die ursprünglichen Normierungsgleichungen).

(Durch Elimination erhält man bezeichnenderweise die gewöhnlichen D'Alembertschen Wellengleichungen)

$$\left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) f_i = 0, \qquad \left(\Box - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) g_{ikl} = 0.$$

Die Komponenten desjenigen Tensors, dessen erste Zeile, entsprechend dem Poyntingschen Vektor beim Licht, die Flußgrößen (Dichte und Strom) liefert, erhält man nun in voller Allgemeinheit (durch ein aus der Mieschen Theorie der Materie entnommenes Verfahren):

$$S_i^{\,k} = \left(f_{ir} f^{rk} + \frac{1}{4}\delta_i^k f_{rs} f^{rs}\right) + \left(\frac{1}{2}\delta_i^k F^2 - f_i^{\,k} F\right) + \left(\frac{1}{48}\delta_i^k G_{mrsp} G^{mrsp} + \frac{1}{2} f^{rs} G_{irs}^{\;\;\;\;k}\right)$$
$$+ \frac{1}{\lambda_0^2}\left(\frac{1}{2}\delta_i^k (f_r f^r) - (f_i f^k)\right) + \frac{1}{\lambda_0^2}\left(\frac{1}{12}\delta_i^k g_{rsp} g^{rsp} - \frac{1}{2} g_i^{\;rs} g_{rs}^{\;\;\;k}\right) + \frac{1}{\lambda_0^2} f^r g_{ir}^{\;\;\;k}.$$

Für diesen Tensor gilt der Erhaltungssatz $\dfrac{\partial S^{ik}}{\partial x_k} = 0.$

5. Die Gleichungen der Materiewellen im elektromagnetischen Feld. Vierdimensionale (Lorentz-invariante) tensorielle Form der „quasi-elektromagnetischen" Gleichungen der Wellenmechanik. Der Übergang von den Gleichungen der Materiewellen in dem vom elektromagnetischen Felde freien Raume zu den Gleichungen, die das Verhalten der Materie im elektromagnetischen Felde beschreiben, vollzieht sich bekanntlich dadurch, daß man gewöhnliche Differentialquotiente durch die Operatoren

$$u_i = \frac{\partial}{\partial x_i} - \alpha j \varphi_i$$

ersetzt (φ_i ist Viererpotential des elektromagnetischen Feldes, $\alpha = \frac{2\pi e}{ch}$, j = imaginäre Einheit); es gilt für diese Operatoren die Vertauschungsrelation:

$$u_i u_k - u_k u_i = -\alpha j \varphi_{ik}$$

$\left(\varphi_{ik} = \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} = \text{der elektromagnetische Feldtensor}\right)$.

Wir haben somit aus dem Abschnitt 4:

(Feldgleichungen)

$$\left.\begin{aligned} u_k f_i^{\,k} - u_i F &= -\frac{f_i}{\lambda_0^2}, \\ u_l f_{ik} + u_i f_{kl} + u_k f_{li} + u_r G_{ikl}{}^r &= \frac{g_{ikl}}{\lambda_0^2} \end{aligned}\right\} \left(\lambda_0 = \frac{h}{mc}\right);$$

(Beziehungen zwischen dem Feld und den Potentialen)

$$\begin{aligned} f_{ik} &= u_i f_k - u_k f_i + u_r g_{ik}{}^r, \\ F &= u_k f^k, \\ -G_{iklm} &= -u_m g_{ikl} + u_l g_{ikm} + u_i g_{klm} + u_k g_{lim}. \end{aligned}$$

Führt man nun die Bezeichnung

$$D = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 - u_t^2$$

ein, so erhält man durch Elimination als die D'Alembertschen Wellengleichungen für Potentiale:

$$\left(D - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) f_i + \alpha j \left(\frac{1}{2} \varphi_{rs} g_i{}^{rs} - \varphi_{ir} f^r\right) = 0,$$

$$\left(D - \frac{1}{\lambda_0^2}\right) g_{ikl} - \alpha j \{(\varphi_{ik} f_l + \varphi_{kl} f_i + \varphi_{li} f_k) + (\varphi_{ir} g_{kl}{}^r + \varphi_{kr} g_{li}{}^r + \varphi_{lr} g_{ik}{}^r)\} = 0.$$

In diesen Gleichungen sind offenbar alle durch Erfahrung belegten Züge der Diracschen oder der quasi-elektromagnetischen Gleichungen enthalten, sie sind aber vierdimensional Lorentz-invariant, was man bei den quasi-elektromagnetischen Gleichungen vermißte. Es ist auch aus der gegebenen Fassung ersichtlich, daß in der Diracschen Form der Gleichungen der Wellenmechanik in Wahrheit die additive Zusammenfassung der Komponenten der Tensoren verschiedenen Ranges verwendet wird (des Feldtensors f_{ik} zweiten Ranges, der skalaren Feldgröße F und des Feldtensors G_{iklm} vierten Ranges; der Potentiale f_i, g_{ikl} ersten und dritten Ranges); dies kann aber wohl keine sachgemäße Darstellung liefern. Aus demselben Grunde muß auch die sogenannte korpuskulare Deutung der wellenmechanischen Differentialgleichungen zu Unstimmigkeiten führen: die dem Elektron zugeschriebenen elektrischen und magnetischen Momente sind dann zum Teil als schiefsymmetrische Tensoren dritten Ranges (mit vier Komponenten) aufzufassen.

Zürich, den 14. Februar 1931.

Über die Verteilung der Intensität unter die Feinstrukturkomponenten der Serienlinien des Wasserstoffs und des ionisierten Heliums nach der Diracschen Elektronentheorie.

Von **M. Saha** und **A. C. Banerji** in Allahabad, Indien.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Oktober 1930.)

1. Einleitung. Die Feinstruktur der Linien des Wasserstoffs und ionisierten Heliums sowie die Intensitätsverteilung unter die Feinstrukturkomponenten sind in älterer und neuester Zeit Gegenstand der Untersuchungen vieler hervorragender Forscher gewesen*. Auch heute ist das Interesse daran noch nicht erloschen, da L. Goldstein in einer vor kurzem im Journal de Physique (Dezember 1929) erschienenen Arbeit die Intensitätsverteilung unter die Feinstrukturkomponenten von H_α und $\lambda = 4686$ des He^+ nach der relativistischen Wellenmechanik von Dirac untersuchte und recht auffallende Abweichungen gegenüber den Beobachtungen fand. Das Ergebnis schien aus zwei Gründen einigermaßen überraschend: 1. ist die Diracsche Elektronentheorie so erfolgreich in der Deutung der Dublizität und der Feinstruktur der H-Linien gewesen, daß an ihr Versagen in der Intensitätsberechnung nur schwer zu glauben ist, und 2. haben Sommerfeld und Unsöld in der oben genannten Arbeit eine Theorie der Intensitätsverteilung auf Grund von Schrödingermechanik und statistischen Überlegungen ausgearbeitet, mit deren Hilfe sie in sehr befriedigender Form viele der voneinander abweichenden Beobachtungen der Intensitätsverteilung auf die Feinstrukturkomponenten der H_α-Linie und von $\lambda = 4686$ des He^+ erklären konnten. Die Verfasser der vorliegenden Arbeit sind mit dieser selben Frage schon vor der Veröffentlichung der Goldsteinschen Arbeit beschäftigt gewesen, aber ihre Ergebnisse stehen mit den Versuchsergebnissen in ausgezeichneter Übereinstimmung, ebenso wie mit den Ergebnissen von Sommerfeld und Unsöld. Wir haben die Diracsche Theorie in der von Weyl und Darwin** gegebenen Form benutzt. Die vorliegende Arbeit enthält nur die Endergebnisse, da die Wiedergabe aller mathematischen Schritte zu umfangreich und langweilig werden dürfte.

---

* Für einen zusammenfassenden Bericht vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 439 ff. Die dort vertretenen Ansichten sind inzwischen abgeändert worden; vgl. A. Sommerfeld u. A. Unsöld, ZS. f. Phys. **36**, 259, 1926; **38**, 237, 1926.

** H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, Kap. 4, S. 175; C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **118**, 654, 1928.

2. Historische Skizze der Frage. Die Theorie für die Feinstruktur der H-Linien ist bekanntlich zuerst von Sommerfeld auf Grund der Elektronenniveautheorie ausgearbeitet worden. Ist ein Elektronenniveau durch die Gesamtquantenzahl n und die azimutale Quantenzahl k gegeben, so ist seine Energie durch

$$\nu_{n\,k} = -\,R\,z^2\left[\frac{1}{n^2} + \frac{\alpha^2}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right)\cdots\right] \tag{1}$$

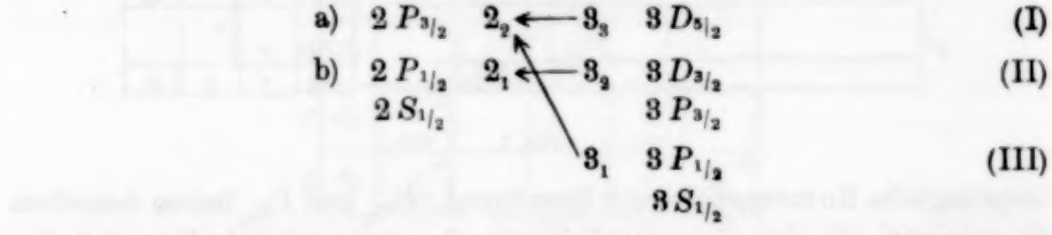
ausgedrückt. (Die Energie des Niveaus ist gleich $h\,\nu_{n\,k}$, α ist die Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante $\frac{2\pi e^2}{c\,h}$). Die Frequenz einer Emissionslinie ist durch

$$\nu = R\,z^2\left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right] + R\,\alpha^2\,z^2\left[\frac{1}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) - \frac{1}{n'^4}\left(\frac{n'}{k'} - \frac{3}{4}\right)\right] = \nu_0 + \Delta\nu \tag{2}$$

gegeben, wo

$$\left.\begin{aligned} \nu_0 &= R\,z^2\left[\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2}\right] \\ \Delta\nu &= R\,\alpha^2\,z^2\left[\frac{1}{n^4}\left(\frac{n}{k} - \frac{3}{4}\right) - \frac{1}{n'^4}\left(\frac{n'}{k'} - \frac{3}{4}\right)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{2'}$$

Die Feinstrukturkomponenten erhält man, indem man k und k' alle möglichen Werte verleiht und für jede Kombination $\Delta\nu$ ausrechnet. Im folgenden geben wir die Komponenten für H_α wieder:



Jedoch zeigte Landé später, daß die Feinstruktur in Wirklichkeit nicht relativistischen, sondern magnetischen Ursprungs ist, d. h. daß sie darauf beruht, daß das Elektron ein magnetisches Moment besitzt. Nach der Landéschen Theorie, die Sommerfeld und Unsöld* übernommen und durch die von Goudsmit und Uhlenbeck stammende Annahme rotierender Elektronen auf eine anschaulichere Grundlage gestellt haben, ist der Bau des H-Spektrums genau analog dem der Alkalispektren. Heisenberg und Jordan** haben der Hypothese die strenge mathematische Fundierung gegeben; sie zeigten vermittelst der Matrizenmechanik, daß

* A. Sommerfeld u. A. Unsöld, ZS. f. Phys. **36**, 259, 1926.
** W. Heisenberg u. P. Jordan, ebenda **37**, 263, 1926.

sich für solche Glieder wie 3_{32} und 3_{22} (d. h. 3 $D_{3/2}$ und 3 $P_{3/2}$), die dieselbe innere Quantenzahl besitzen, derselbe Energiewert wie für den Sommerfeldschen 3_2-Term ergibt. Die auf dieser Grundlage berechnete Struktur gibt die Fig. 1 für H_α in der Bezeichnung von Russell und Saunders wieder.

In der ersten Spalte sind die Niveaus nach dem Russell-Saunderschen Schema mit ihren inneren Quantenzahlen bezeichnet. Die zweite Spalte enthält die Diracschen k-Werte für jeden Term. Die dritte Spalte gibt die Schrödingerschen l-Werte. In der vierten Spalte findet sich die

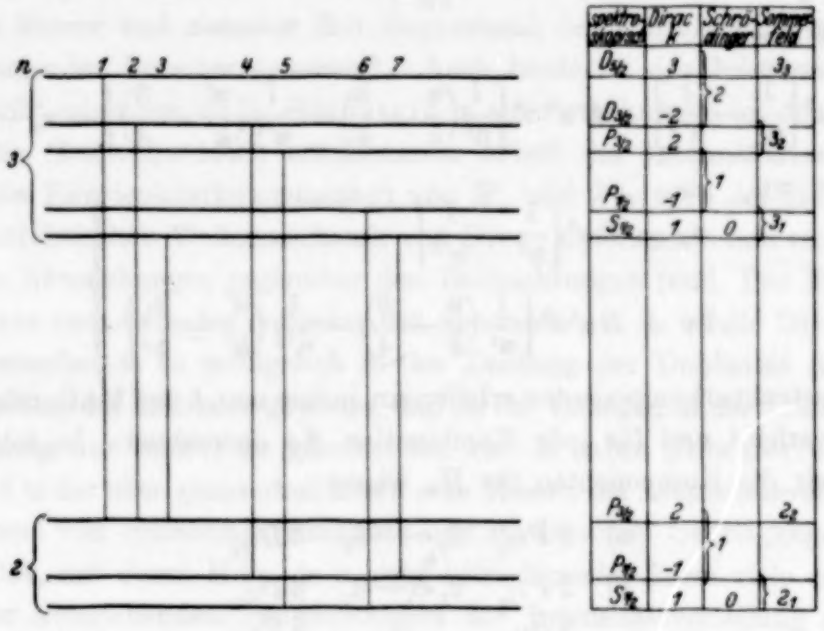


Fig. 1.

ursprüngliche Sommerfeldsche Zuordnung. $D_{3/2}$ und $P_{3/2}$ haben denselben Energiewert wie das Sommerfeldsche 3_2, entsprechend $P_{1/2}$ und $S_{1/2}$ denselben wie 3_1.

Im Gegensatz zum ursprünglichen Sommerfeldschen Schema besteht die H_α-Linie nunmehr aus sieben anstatt wie bei Sommerfeld aus drei Komponenten; da aber die Energiewerte von $D_{3/2}$ und $P_{3/2}$ sowie von $P_{1/2}$ und $S_{1/2}$ zusammenfallen, so fallen auch einige der Komponenten aufeinander. So fällt zusammen

Ia mit (1)
IIa „ (2)
(nach Sommerfeld verboten)
IIIa mit (3)
IIb „ (4, 5)
IIIb „ (6, 7)

Lage und beobachtete Intensität dieser Linien auf einer Frequenzskale zeigt die Fig. 2.

In Wirklichkeit können im Versuch nur die rote (1) und die violette Komponente (4, 5) deutlich unterschieden werden.

Es ist klar, daß die Intensitäten der Komponenten, die irgend einem Multiplett zugeordnet werden können, die Intensitätsformel von Ornstein-Burger-Sommerfeld befriedigen müssen. Wir stellen daher die Kom-

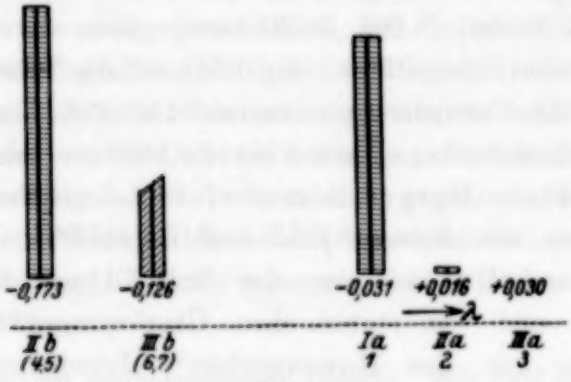


Fig. 2.
Komponenten von H_α.
Abszisse: Wellenlänge. Ordinate: Intensität.
Die Komponenten sind an den ihnen zugehörigen Wellenlängen eingezeichnet.

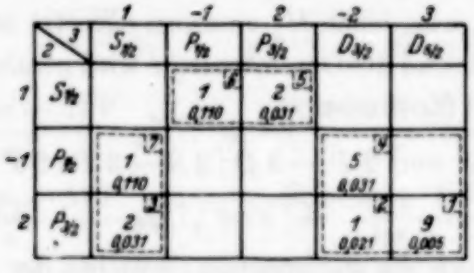


Fig. 3.
Darstellung von H_α als Kombination dreier Multipletts.

ponenten von H_α in der Form der Multipletts dar, aus denen diese Linie zusammengesetzt ist (Fig. 3).

Man sieht, daß die H_α-Linie aus drei Multipletts besteht: 1. einem $2\,P - 3\,D$-Multiplett, das aus den Linien (1, 2, 4) besteht, die in kleinen Zahlen in den oberen rechten Ecken jedes Quadrats angegeben sind. Ihre Intensitäten sollten sich wie 9 : 1 : 5 verhalten; 2. einem $2\,S - 3\,P$-Multiplett, bestehend aus den Linien (5, 6); das Intensitätsverhältnis sollte 2 : 1 betragen; 3. einem $2\,P - 3\,S$-Multiplett, das aus den Linien (3, 7) besteht. Das Intensitätsverhältnis sollte 2 : 1 sein.

Zum Vergleich von Versuchsdaten mit irgendwelchen theoretischen Ergebnissen müssen wir das Verhältnis der Intensitätseinheiten in den drei Multipletts kennen. Wir können diese Einheiten als I_{2P-3D}, I_{2S-3P} und I_{2P-3S} definieren. Zum Beispiel besteht die rote Komponente von H_α praktisch aus (1) des $2P-3D$-Multipletts, während die violette Komponente aus (4) von $2P-3D$ und (5) von $2S-3P$ zusammengesetzt ist. Daher ist $I_{\text{violett}}/I_{\text{rot}} = (5\,I_{2P-3D} + I_{2S-3P})/9\,I_{2P-3D}$. Ohne I_{2S-3P}/I_{2P-3D} zu erkennen, können wir keinen Vergleich anstellen.

Die kleinen Zahlen (0,005, 0,020 usw.) geben die von Goldstein gefundenen relativen Intensitäten. Ein Blick auf die Tabelle zeigt, daß die Abweichung von den Versuchsergebnissen recht kraß ist. Die Komponente (1) wird hier zur schwächsten, während sie die stärkste sein sollte, und die Regel von Ornstein-Burger-Sommerfeld ist gröblich verletzt.

*Das Vorgehen von Sommerfeld und Unsöld**. Dagegen finden Sommerfeld und Unsöld von der Schrödingerschen Form der Wellenmechanik und von statistischen Überlegungen ausgehend, gute Übereinstimmung mit den Hansenschen** Ergebnissen für H_α und Paschens*** neuen Messungen an $\lambda = 4686$. Sie benutzen die Schrödingersche Mechanik, die, wenn sie auch das Dublizitätsphänomen nicht zu erklären vermag, doch einen Grenzfall der Diracschen Gleichungen für $c \to \infty$ darstellt. Es ergibt sich, daß jedes der drei Multipletts $I_{2P-3D} : I_{2S-3P} : I_{2P-3S}$, aus denen H_α zusammengesetzt ist, als eine einfache Linie angesehen wird, und die Gesamtenergie wird genau durch das benutzte Verfahren gegeben. Sie finden

Gesamtintensität von $2P-3D : 2S-3P : 2P-3S$

$$1 \quad : \quad {}^5/_{24} \quad : \quad 5/2^8$$

Nun verhalten sich die statistischen Gewichte der drei Multipletts wie 15 : 3 : 3. Daher verhalten sich die Intensitätseinheiten der drei Multipletts wie ${}^1/_{15} : \dfrac{5}{24 \cdot 3} \cdot \dfrac{5}{2^8 \cdot 3}$ oder wie 1 : 1,04 : 0,09.

Somit ist die Intensität der roten Komponente gleich 9, die der violetten Komponente gleich $5\,I_{PD} + 2\,I_{SP} = 7{,}08$.

Für die He^+-Linie $\lambda = 4686$ gehen Sommerfeld und Unsöld einen ganz analogen Weg und kommen zu Ergebnissen, die sich in guter Übereinstimmung mit Beobachtungsdaten erwiesen haben.

---

* A. Sommerfeld u. A. Unsöld, l. c.
** G. Hansen, Ann. d. Phys. **78**, 558, 1925.
*** F. Paschen, ebenda **82**, 689, 1927.

Verfahren dieser Arbeit. Wie wir schon oben erwähnten, sind wir direkt von der Diracschen Elektronentheorie in der Darwin-Weylschen Darstellung ausgegangen und haben die Übergangswahrscheinlichkeiten z, $x+iy$, $x-iy$ für jede Feinstrukturkomponente abgeleitet. Das Verfahren liefert Formeln, die die Intensitäten der magnetischen Komponenten jeder Feinstrukturlinie wiedergeben, wie schon Heisenberg und Jordan* und auch Dirac** gefunden haben. Die Gesamtintensität jeder Feinstrukturlinie ist durch $\Sigma z^2 + \Sigma(\overline{x \pm iy})^2$ gegeben, wobei die Summation über die Eigenwerte von m erstreckt wird, was einfach $3\Sigma z^2$ gibt. Werden die Intensitäten der irgendein Multiplett (z. B. 1, 2, 4, die das $2P - 3D$-Multiplett bilden) bildenden Linien verglichen, so erhält man ihr Verhältnis genau in der von der Ornstein-Burger-Sommerfeldschen Regel geforderten Form (nämlich 9 : 1 : 5 im eben gegebenen Falle). Die Verhältnisse der Intensitätseinheiten werden berechnet und ergeben genau die von Sommerfeld und Ornstein berechneten Werte sowohl für H_α als auch für $\lambda = 4686$.

3. Skizzierung der mathematischen Theorie. Wir sind im großen ganzen der Methode und der Bezeichnungsweise von Weyl gefolgt, mit geringen Änderungen hier und dort. Die von Weyl für die ψ-Funktion gefundenen Ausdrücke können folgendermaßen geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned}
\psi_1 &= \frac{2V}{r}\, y^m_{k-1} - i\frac{W}{kr}\, y^m_k, \qquad \psi_3 = \frac{2V}{r}\, y^m_{k-1} + i\frac{W}{kr}\, y^m_k,\\
\psi_2 &= \frac{2(k-m-1)V}{r}\, y^{m+1}_{k-1} + i\frac{(k+m+1)W}{kr}\, y^{m+1}_k,\\
\psi_4 &= \frac{2(k-m-1)V}{r}\, y^{m+1}_{k-1} - i\frac{(k+m+1)W}{kr}\, y^{m+1}_k,
\end{aligned}\right\} \quad (3)^{***}$$

ψ_3 ist zu ψ_1, ψ_4 zu ψ_2 konjugiert. Hier ist

$$\left.\begin{aligned}
y^m_k &= e^{im\Phi}(\sin\Theta)^{-m} D^{k-m}(1-z^2)^k\\
D &= \left(\frac{d}{dz}\right), \qquad z = \cos\Theta
\end{aligned}\right\} \quad (4)$$

$$V = e^{-\beta r} F, \quad W = e^{-\beta r} G. \quad (5)$$

---

* W. Heisenberg u. P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928.

*** Diese Lösung unterscheidet sich von der ursprünglich von Darwin gegebenen und dann von Fraenkel (Wellenmechanik S. 284), Goldstein usw. wiedergegebenen in unwesentlichen Hinsichten, wovon man sich leicht durch einen Vergleich überzeugen kann.

F und G sind Polynome der Form:

$$\left.\begin{aligned} F &= r^{\mu_0} \sum_{s=0}^{s=n_r} a_{\mu_0+s} r^s, \quad G = r^{\mu_0} \sum_{s=0}^{s=n_r} b_{\mu_0+s} r^s, \\ \mu_0 &= \sqrt{k^2-\alpha^2}, \quad \alpha = \frac{2\pi e^2}{ch} z, \quad \text{(Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante)} \\ \nu_0 &= \frac{m_0 c^2}{h}, \quad \frac{\nu}{\sqrt{\nu_0^2-\nu^2}} = \frac{1}{\alpha}\left[n_r + \sqrt{k^2-\alpha^2}\right], \\ \beta &= \frac{\sqrt{\nu_0^2-\nu^2}}{c} = \frac{z}{a(n_r+k)} = \frac{z}{an} \text{ (angenähert).} \end{aligned}\right\} \quad (5')$$

n_r = radiale Quantenzahl,
n = Gesamtquantenzahl,
a = normaler Wasserstoffradius.

Für a_{μ_0+s} haben wir die folgenden Rekursionsformeln:

$$\left.\begin{aligned} a_{\mu_0+s+1} &= -a_{\mu_0+s} \cdot \frac{2(n_s-s)}{(s+1)(2k+s)} \cdot \frac{1}{an} \\ b_{\mu_0} &= a_{\mu_0} \frac{\alpha}{\mu_0+k}. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Daher sind G und infolgedessen W gegen V kleine Größen; $|W|$ ist tatsächlich von der Größenordnung $\alpha|V|$.

Mit Hilfe der Rekursionsformeln für die Koeffizienten a können wir V in einer Form hinschreiben, die für manche Berechnungen brauchbarer ist:

$$V = a_0 \varrho^{\mu_0} e^{-\frac{\varrho}{2}} L_{n+k-1}^{2k-1}(\varrho) \quad (7)$$

mit
$$\varrho = 2\beta r = \frac{2s}{n}, \quad s = \frac{r}{a}.$$

$L_{n+k-1}^{2k-1}(\varrho)$ ist das von Schrödinger eingeführte Laguerresche Polynom.

Die einzige unbekannte Konstante ist a_0. Diese erhält man durch Normierung. Es sei

$$\lambda_{km} = \psi_1 \overline{\psi}_1 + \psi_2 \overline{\psi}_2 + \psi_3 \overline{\psi}_3 + \psi_4 \overline{\psi}_4, \quad (8)$$

dann müssen wir setzen:

$$\int \lambda_{km} \, d\Omega = 1, \quad (9)$$

Dies liefert uns den Wert für a_0.

Lösungen für negative Diracsche k-Werte. Man kann leicht zeigen, daß

$$\left.\begin{aligned}\psi_1(-k) &= \frac{V}{kr}\, y_k^m - i\,\frac{2W}{r}\, y_{k-1}^m \\ \psi_2(-k) &= -\frac{V(k+m+1)}{kr}\, y_k^{m+1} - i\,\frac{2W}{r}\,(k-m-1)\, y_{k-1}^{m+1}.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

ψ_3 ist zu ψ_1 konjugiert und ψ_4 zu ψ_2.

Da V die Gleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{k(k-1)}{r^2}\right] V + UV = 0 \tag{11}$$

befriedigt, ist $V(-k) = V(k+1)$.

Die Normierung muß auf genau die gleiche Weise wie oben ausgeführt werden.

Übergangswahrscheinlichkeiten. Anfangs- und Endzustand seien durch die Zahlen (k, m) und (k', m') gegeben und ψ, ψ' seien die entsprechenden ψ-Funktionen. χ bedeute den Ausdruck

$$\chi = \psi_1 \overline{\psi}_1' + \psi_2 \overline{\psi}_2' + \psi_3 \overline{\psi}_3' + \psi_4 \overline{\psi}_4'. \tag{12}$$

Wir wollen jetzt die mittleren Werte für die Verschiebungen

$$z = r\cos\vartheta, \quad x + iy = r\sin\vartheta \cdot e^{i\varphi}, \quad x - iy = r\sin\vartheta \cdot e^{-i\varphi}$$

berechnen. Dem Übergang $(k, m) \to (k', m')$ entsprechend haben wir

$$\left.\begin{aligned}\overline{z} &= \int r\cos\vartheta\, \chi\, d\Omega \\ \overline{x+iy} &= \int r\sin\vartheta\, e^{i\varphi}\, \chi\, d\Omega \\ \overline{x-iy} &= \int r\sin\vartheta\, e^{-i\varphi}\, \chi\, d\Omega.\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Jedes dieser Integrale läßt sich in der Form $R\cdot\Theta\cdot\Phi$ schreiben, wo R, Θ und Φ Integrale über r, ϑ bzw. φ allein bedeuten.

Es ist unnötig, die Schritte zu wiederholen, durch die bewiesen wird, daß

$$\left.\begin{aligned}\overline{z} &\neq 0 \text{ nur für } m' = m \\ \overline{x+iy} &\neq 0 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad m' = m+1 \\ \overline{x-iy} &\neq 0 \quad \text{„} \quad \text{„} \quad m' = m-1.\end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Es ist dies das Auswahlprinzip für die magnetische Quantenzahl m.

Eine Betrachtung der Integrale Θ zeigt, daß Θ nur dann ungleich Null ist, wenn

$$k' = (k-1,\ k+1),\ (k-3,\ k+3),\ (k-5,\ k+5)$$

oder

$$k' = -k,\ -k \pm 2r \text{ usw.} \tag{15}$$

Dies Ergebnis entspricht dem Auswahlprinzip für die innere Quantenzahl $j = j+1,\ j-1,\ j$. In dieser Arbeit betrachten wir nur die Fälle

$$k = k+1,\ \ k-1,\ \ -k.$$

Das Integral $[R]$: In unseren Rechnungen haben wir meistens W vernachlässigt und $\mu_0 = \sqrt{k^2-\alpha^2} = k$ gesetzt. Mit dieser Näherung erhalten wir

$$R = [r] = \frac{\int_0^\infty V(n,k)\, V(n',k')\, r\, dr}{\sqrt{\int_0^\infty V^2(n,k)\, dr \cdot \int_0^\infty V^2(n',k')\, dr}}. \tag{16}$$

Der Wert für $[r]$ ist gegeben durch

$$[r] = \left\{ \frac{\lfloor n_r}{(\lfloor n+k-1)^3} \frac{\lfloor n_r}{\lfloor n'+k'-1} \right\}^{1/2} \frac{a \cdot 2^{k+k'}}{n^{k+1} n'^{k'+1}} \cdot S, \tag{16a}$$

wo S das von Sommerfeld* eingeführte Integral

$$S = \int_0^\infty e^{-\left(\frac{1}{n}+\frac{1}{n'}\right)s} L_{n+k-1}^{2k-1}\left(\frac{2s}{n}\right) L_{n'+k'-1}^{2k'-1}\left(\frac{2s}{n'}\right) s^{k+k'+1}\, ds \tag{17}$$

ist. Solange k und k' positiv sind, ergeben sich bei der Anwendung dieser Formeln keinerlei Schwierigkeiten. Wenn aber k negativ ist, treten einige Schwierigkeiten auf, wenn man eine allgemeine Formel hinschreiben will. Wir müssen dann $-k$ durch $k+1$ ersetzen; sicherer ist es aber, jeden Fall einzeln zu behandeln. Wir haben daher die Übergangswahrscheinlichkeiten für jeden der sechs Fälle $k \to k-1$, $k \to k+1$, $k \to -k$, $-k \to -k+1$, $-k \to -k-1$, $-k \to k$ einzeln berechnet.

Die Werte für $\bar{z}$, $\overline{x+iy}$, $\overline{x-iy}$ sind für die verschiedenen Übergänge im folgenden zusammengestellt:

---

* Vgl. Wellenmechanischer Ergänzungsband S. 93.

Tabelle 1.

Übergang	$\bar{z}$	$x+iy$	$x-iy$	$F_k^{k'}$
$k \to k-1$	$\sqrt{(k+m)(k-m-1)}$	$\sqrt{(k-m-1)(k-m-2)}$	$\sqrt{(k+m)(k+m-1)}$	$\left\{\left[\frac{\lfloor n_r}{(\lfloor n+k-1)^3}\ \frac{\lfloor n'_r}{(\lfloor n'+k-2)^3}\right]^{1/2} \frac{2^{2k-1}S}{n^{k+1}n'^k}\right\} \frac{a}{2k-1}$
$-k \to -k+1$	$\sqrt{(k+m)(k-m-1)}$	$\sqrt{(k-m-1)(k-m-2)}$	$\sqrt{(k+m)(k+m-1)}$	$\left\{\left[\frac{\lfloor n_r}{(\lfloor n+k)^3}\ \frac{\lfloor n'_r}{(\lfloor n'+k-1)^3}\right]^{1/2} \frac{2^{2k+1}S}{n^{k+2}n'^{k+1}}\right\} \frac{a}{2k-1}$
$k \to k+1$	$\sqrt{(k-m)(k+m+1)}$	$\sqrt{(k+m+1)(k+m+2)}$	$\sqrt{(k-m)(k-m+1)}$	$\left\{\left[\frac{\lfloor n_r}{(\lfloor n+k-1)^3}\ \frac{\lfloor n'_r}{(\lfloor n'+k)^3}\right]^{1/2} \frac{2^{2k+1}S}{n^{k+1}n'^{k+2}}\right\} \frac{a}{2k+1}$
$-k \to -k-1$	$\sqrt{(k-m)(k+m+1)}$	$\sqrt{(k+m+1)(k+m+2)}$	$\sqrt{(k-m)(k-m+1)}$	$\left\{\left[\frac{\lfloor n_r}{(\lfloor n+k)^3}\ \frac{\lfloor n'_r}{(\lfloor n'+k+1)^3}\right]^{1/2} \frac{2^{2k+3}S}{n^{k+2}n'^{k+3}}\right\} \frac{a}{2k+1}$
$k \to -k$	$m+\frac{1}{2}$	$\sqrt{(k+m+1)(k-m-1)}$	$\sqrt{(k+m)(k-m)}$	$\left\{\left[\frac{\lfloor n_r}{(\lfloor n+k-1)^3}\ \frac{\lfloor n'_r}{(\lfloor n'+k)^3}\right]^{1/2} \frac{2^{2k+1}S}{n^{k+1}n'^{k+2}}\right\} \frac{a}{(2k-1)(2k+1)}$
$-k \to k$	$m+\frac{1}{2}$	$\sqrt{(k+m+1)(k-m-1)}$	$\sqrt{(k+m)(k-m)}$	$\left\{\left[\frac{\lfloor n_r}{(\lfloor n+k)^3}\ \frac{\lfloor n'_r}{(\lfloor n'+k-1)^3}\right]^{1/2} \frac{2^{2k+1}S}{n^{k+2}n'^{k+1}}\right\} \frac{a}{(2k-1)(2k+1)}$

Die Faktoren $\sqrt{(k+m)(k-m-1)}$ usw. sind im wesentlichen mit den entsprechenden Ausdrücken in j und m identisch, die Heisenberg und Jordan* aus der Matrizenmechanik abgeleitet haben (vgl. Birtwhistle, New Quantum Theory, Kap. XV, S. 122). Aber in den von Heisenberg und Jordan gefundenen Übergangswahrscheinlichkeiten ist $F_k^{k'}\ldots$ bezüglich der Koeffizienten B, C, A unbestimmt gelassen. Hier werden die F durch bekannte Größen dargestellt und berechnet.

Bezüglich der Ausdrücke für F kann die folgende erklärende Bemerkung von Nutzen sein.

n_r = radiale Quantenzahl im Sommerfeldschen Sinne, d. h. $n_r = n - k$, wenn die Diracsche k-Zahl $+k$ ist, und $n_r = n-(k+1)$, wenn die Diracsche k-Zahl $-k$ ist. So ist $k=2$ für $3\,P_{3/2}$, hierfür ist $n_r = 1$; $k=-1$ für $3\,P_{1/2}$, auch hierfür ist $n_r = 1$.

n' = Gesamtquantenzahl des Endzustandes (2 für H_α).

n_r' = radiale Quantenzahl des Endzustandes.

Intensitätsberechnung. Die möglichen Werte der magnetischen Quantenzahl m sind

$$k-1,\ k-2,\ \ldots -k,$$

wenn die Diracsche Quantenzahl k oder $-k$ ist.

Die Ausdrücke für $\bar{z}$, $\overline{x+iy}$, $\overline{x-iy}$ setzen uns in den Stand, die Intensitäten der magnetischen Komponenten zu berechnen, in die irgendeine einzelne Linie aufspaltet, wenn sie in einem Magnetfeld angeregt wird: $\bar{z}$ entspricht der dem Felde parallel schwingenden Komponente, $\overline{x+iy}$ nnd $\overline{x-iy}$ beziehen sich auf die rechts und links zirkular polarisierten Komponenten.

Ohne Magnetfeld fallen alle diese Komponenten zu einer einzigen Linie zusammen. Für diesen Fall müssen wir die Summe der Intensitäten aller Komponenten berechnen. Man zeigt leicht, daß

$$\sum(\overline{x+iy})^2 = \sum(\overline{x-iy})^2 = 2\sum z^2.$$

Die Summation erstreckt sich in jedem einzelnen Falle über alle möglichen Werte von m. So haben wir für den Übergang $k \to k-1$ für $k=3$

$x+iy$,	m	durchläuft	die	Zahlen	$2, 1, \ldots -1$
		oder			$(k-1), k-2\ldots$
z,	m	durchläuft	die	Zahlen	$(k-2)\ldots$
$x-iy$,	m	„	„	„	$(k-3)\ldots$

* W. Heisenberg u. P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926.

Die Gesamtintensität ist proportional

$$\left.\begin{array}{l} \sum (\overline{x+iy})^2 + \sum z^2 \\ \text{oder} \quad \sum (\overline{x-iy})^2 + \sum z^2 \\ \text{oder} \quad = 3 \sum z^2. \end{array}\right\} \tag{18}$$

Daher ist die Intensität jeder Linie, sagen wir $k \to k-1$, durch den Ausdruck

$$\{F_k^{k-1}\}^2 \cdot f(k)$$

gegeben, wenn

$$f(k) = 3 \sum (k+m)(k-m-1) \ldots \text{ usw.}$$

Es folgen die Werte für $f(k)$ für die verschiedenen Übergänge:

$$\left.\begin{array}{ll} k \to k-1 \\ -k \to -k+1 \end{array}\right\} \cdots 2k(k-1)(2k-1),$$

$$\left.\begin{array}{ll} k \to -k \\ -k \to k \end{array}\right\} \cdots 2k(2k+1)(2k-1),$$

$$\left.\begin{array}{ll} k \to k+1 \\ -k \to -k-1 \end{array}\right\} \cdots 2k(k+1)(2k+1). \tag{19}$$

Numerische Berechnung der Intensitäten. Zur Veranschaulichung schreiben wir die Intensitäten für die Komponenten (1, 4, 2), die das $2P - 3D$-Multiplett bilden, voll aus*:

$$I_1 = \left\{\left[\frac{\underline{|n_r}}{(\underline{|n+k-1})^3} \cdot \frac{\underline{|n'_r}}{(\underline{|n'+k'-1})^3}\right]^{1/2} \frac{2^{2k-1}}{n^{k+1}\, n'^k} S\right\}^2 \cdot \frac{a^2}{(2k-1)^2}\, 2k(2k-1)(k-1).$$

Hier ist $n_r = 0$, $n'_r = 0$, $n = 3$, $n' = 2$, $k = 3$, $k' = 2$, und

$$S = \int e^{-\frac{5s}{6}} \cdot L_{n+k-1}^{2k-1}\left(\frac{2s}{3}\right) L_{n'+k'-1}^{2k'-1}\left(\frac{2s}{2}\right) s^{k+k'+1}\, ds$$

$$= \int e^{-\frac{5}{6}s} L_5^5\left(\frac{2s}{3}\right) L_3^3\left(\frac{2s}{3}\right) s^6\, ds.$$

Nun gilt

$$L_5^5\left(\frac{2s}{3}\right) = 5!, \quad L_3^3\left(\frac{2s}{3}\right) = 3!;$$

daher ist

$$S = \int e^{-\frac{5s}{6}} 5!\ 3!\ s^6 \cdot ds$$

$$= 5!\ 3!\ 6! \left(\frac{6}{5}\right)^7.$$

---

* $\underline{|n}$ bedeutet $n!$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte ergibt sich

$$I_1 = \frac{2^{10}}{3^5} \cdot \left(\frac{6}{5}\right)^{14} \cdot a^2.$$

Zum wirklichen Vergleich wollen wir $(^6/_5)^{14}$ fortlassen, da es gemeinsamer Faktor aller Ausdrücke ist.

Für I_2, Übergang von -2 nach 2 haben wir

$$I_2 = \left\{\left[\frac{\underline{|n_r}}{(\underline{|n+k})^3} \frac{\underline{|n'_r}}{(\underline{|n'+k'-1})^3}\right]^{1/2} \frac{2^{2k+1}}{n^{k+2} n'^{k+1}} S\right\} \frac{2k a^2}{(2k-1)(2k+1)}$$

mit

$$n_r = 0, \quad n'_r = 0, \quad k = 2, \quad k' = 2.$$

Daher ist der Ausdruck in der geschweiften Klammer derselbe in beiden Fällen, da S denselben Wert wie in I_1 hat.

Für I_4, Übergang von $k = -2$ nach $k = -1$, haben wir

$$I_4 = \left\{\left[\frac{\underline{|n_r}}{(\underline{|n+k})^3} \cdot \frac{\underline{|n'_r}}{\underline{|n'+k-1}}\right]^{1/2} \frac{2^{2k+1} S}{n^{k+2} n'^{k+1}}\right\} \frac{a^2}{(2k-1)^2} 2k(2k-1)(k-1)$$

$k = 2$, $n_r = 0$, $n'_r = 0$, S hat denselben Wert. Der Ausdruck in der geschweiften Klammer hat denselben Wert wie in I_1 und I_2.

Wir haben also

$$\begin{aligned} I_1 &: I_2 : I_4 \\ &= \left[\frac{2k(k-1)}{2k-1}\right]_{k=3} : \left[\frac{2k}{(2k-1)(2k+1)}\right]_{k=2} : \left[\frac{2k(k-1)}{2k-1}\right]_{k=2} \\ &= \frac{6 \cdot 2}{5} : \frac{4}{3 \cdot 5} : \frac{4 \cdot 1}{3} \\ &= 9 : 1 : 5. \end{aligned}$$

Das Ergebnis steht mit dem Ornstein-Burger-Sommerfeldschen Gesetz für die Intensitätsverteilung auf die ein $2P - 3D$-Multiplett bildenden Linien in völliger Übereinstimmung.

Man kann auch leicht sehen, daß die Komponenten der Linien $2S - 3P$ und $2P - 3S$ ebenfalls mit der Ornstein-Burger-Sommerfeldschen Regel in bester Übereinstimmung stehen.

Wir wollen jetzt die Verhältnisse der Intensitätseinheiten in den drei Multipletts suchen.

Nach einiger Rechnung ergibt sich

$$\begin{aligned} I_{PD} &: I_{SP} : I_{PS} \\ &= \frac{I_5}{9} : \frac{I_5}{2} : \frac{I_3}{2} \\ &= 1 : 1{,}04 : 1{,}024. \end{aligned}$$

Wir können nun die nach diesen Ergebnissen berechneten Intensitäten für die Komponenten von H_α mit den gefundenen in Fig. 2 vergleichen, die eine Darstellung der Hansenschen Beobachtungen bringt.

Man sieht, daß $I_V/I_R = 7{,}08/9$ ist, während die Beobachtung für die violette Komponente eine etwas größere Intensität als für die rote liefert. Das Ergebnis stimmt also mit den Versuchsergebnissen nicht überein, wenn auch die Abweichung nicht groß ist. Sowohl die violette als auch die rote Komponente erweisen sich als etwas asymmetrisch, was wahrscheinlich auf das Vorhandensein von (6) mit der Intensität 1,08 in einer Entfernung von 0,047 Å rechts von der violetten Komponente und von (2)

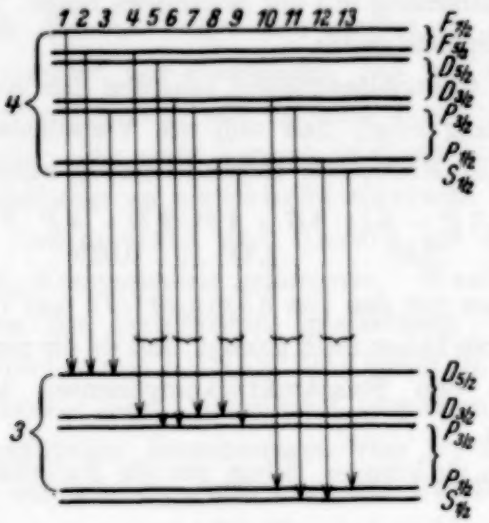


Fig. 4.

mit der Intensität 1 in einem Abstand von 0,047 Å rechts von der roten Komponente zurückzuführen ist. Die Komponenten (3) und (7) sind nicht in Betracht gezogen worden, weil sie nur sehr geringe Intensitäten haben.

Die He^+*-Linie* $\lambda = 4686$. Man kann zeigen, daß die He^+-Linie λ 4686 aus den folgenden Multipletts besteht (Fig. 4):

Das	$3D - 4F$-Multiplett	besteht	aus		(1, 2, 4)
„	$3P - 4D$-	„	„	„	(5, 6, 10)
„	$3S - 4P$-	„	„	„	(11, 12)
„	$3D - 4P$-	„	„	„	(3, 7, 9)
„	$3P - 4S$-	„	„	„	(9, 13)

Die Intensitätsverhältnisse in irgendeinem dieser Multipletts nach der Ornstein-Burger-Sommerfeldschen Regel sind durch die mittleren Zahlen angedeutet. So bilden (1, 2, 4) das $3D - 4F$-Multiplett; die theoretischen Intensitäten sollten sich wie 20 : 1 : 14 verhalten; die Gold-

steinschen Zahlen sind in diesem Falle nicht wiedergegeben, da sie offensichtlich falsch sind.

Man sieht leicht, daß die Ornstein-Burger-Sommerfeldsche Regel unter den Komponenten eines Multipletts erfüllt ist. Wir wählen das $3D - 4F$-Multiplett: Wir haben

$$I_1 : I_2 : I_4 = \left[\frac{2k(k-1)}{2k-1}\right]_{k=4} : \left[\frac{2k}{(2k-1)(2k+1)}\right]_{k=3} : \left[\frac{2k(k-1)}{2k-1}\right]_{k=3}$$

$$= \frac{8 \cdot 3}{7} : \frac{6}{5 \cdot 7} : \frac{6 \cdot 2}{5}$$

$$= 20 : 1 : 14$$

in völliger Übereinstimmung mit der genannten Regel. Ähnlich ist sie auch für die übrigen Multipletts gültig.

Verhältnis der Intensitätseinheiten zwischen den einzelnen Multipletts. Eine kleine Rechnung zeigt, daß sich die Verhältnisse der Intensitätseinheiten in den fünf Multipletts folgendermaßen ausdrücken lassen:

$$3D - 4F : 3P - 4D : 3S - 4P : 3D - 4P : 3P - 4S$$
$$1 \quad : \quad 0{,}85 \quad : \quad 1{,}11 \quad : \quad 0{,}025 \quad : \quad 0{,}225$$

Diese Zahlen stimmen mit den von Sommerfeld und Unsöld gefundenen überein; diese Autoren haben auch gezeigt, daß sie die neuen Paschenschen Beobachtungen an den Feinstrukturkomponenten der He^+-Linie 4686 vollständig erklären.

Um vergleichen zu können, geben wir die Paschenschen Ergebnisse wieder:

Tabelle 2.

Komponente	Wellenlänge	Intensität ber.	Intensität (Paschen)
3	5,924	0,225	?
		$(9 \cdot 0{,}025)$	ist vorhanden
verboten	5,890	—	—
1	5,810	20	7
(4,5)	5,710	21,75	7,5
		$(14 + 9 \cdot 0{,}85)$	
(12,13)	5,544	1,33	1
		$(1{,}11 + 0{,}22)$	
(10,11)	5,384	6,488	3
		$(5 \cdot 0{,}85 + 2 \cdot 1{,}11)$	

Die Zahlen stammen aus der Paschenschen Arbeit, l. c.

Zusammenfassung. Für die Feinstrukturkomponenten von H_α und die He^+-Linie λ 4686 sind die Übergangswahrscheinlichkeiten unter Verwendung der Diracschen Theorie des Elektrons in der Darwin-Weylschen Dar-

stellung berechnet worden. Die Ornstein-Burger-Sommerfeldsche Regel für die relativen Intensitäten der ein Multiplett bildenden Komponenten wird aus der Diracschen Theorie abgeleitet. Entgegen den Goldsteinschen Ergebnissen erweist sich die Intensitätsverteilung auf die Feinstrukturkomponenten in guter Übereinstimmung mit Versuchsergebnissen, wie schon Sommerfeld und Ornstein gezeigt haben, indem sie von der Schrödingerschen Form der Wellenmechanik und statistischen Betrachtungen ausgingen.

Zusatz bei der Korrektur. Etwa $1^1/_2$ Monate, nachdem wir diese Arbeit zum Druck geschickt hatten, erreichte uns eine Arbeit von K. Bechert* über „Die Intensitäten von Dublettlinien nach der Diracschen Theorie". Bechert behandelt dieselbe Frage und kommt zu genau den gleichen Ergebnissen. Wir müssen nur hinzufügen, daß wir die Intensitäten der Röntgenlinien berechnet haben, wie es auch Bechert im zweiten Teil seiner Arbeit versucht. Der erste Versuch in dieser Richtung stammt von Wentzel** in Anlehnung an die Schrödingersche Theorie, und durch diese Arbeit sind Sommerfeld und Unsöld auf die Berechnung der Intensitäten der H_α-Komponenten gekommen. Wentzel fand beträchtliche Abweichungen der berechneten Intensitäten von den Versuchsergebnissen von Jönsson und Allison. Man nahm an, daß die Anwendung der Diracschen Theorie diese Unterschiede beseitigen würde. Bei den in dieser Arbeit ausgeführten Berechnungen von $[r]$ vernachlässigten wir $|W| = \alpha Z \cdot |V|$, weil $\alpha = {}^1/_{137}$ sehr klein ist. Für Röntgenstrahlen liegt aber αZ für die Elemente von Ag bis U zwischen $^1/_3$ und $^2/_3$, weswegen W nicht zu vernachlässigen ist. Wir haben für Ag und U Berechnungen angestellt; die berechneten Intensitäten stimmen aber im allgemeinen mit den experimentell beobachteten Werten nicht überein. Der Umstand, daß die Röntgen- und Alkalispektren gleich gebaut sind, hat oft zu der falschen Auffassung geführt, daß sie auf gleiche Art entstehen. Sowohl Wentzel wie Saha und Ray*** haben auf das Irreführende dieser Analogie hingewiesen, da ja die Röntgenniveaus durch das *Fehlen* eines Elektrons in den abgeschlossenen Schalen entstehen, während die optischen Niveaus der Alkalimetalle von einem einzelnen außerhalb der abgeschlossenen Schalen schwingenden Elektron herrühren. Zweitens hängen die Intensitäten der verschiedenen Röntgenlinien, abgesehen von den Übergangswahrscheinlichkeiten, auch von der Wahrscheinlichkeit der Entfernung eines Elektrons

* Ann. d. Phys. **6**, 700; ausgegeben am 25. September 1930.
** Naturwiss. **14**, 1926.
*** Phys. ZS. **28**, 221, 1927.

aus der $L_1\,(2\,s)$- oder $L_2\,(2\,p)$-Schale durch das äußere Elektronenbombardement ab. Aber selbst, wenn sich diese beiden Faktoren berücksichtigen ließen, müßten noch weitere Anomalien, wie die Abweichung der Intensitätsverhältnisse der Komponenten irgendeines Multipletts von der Ornstein-Burger-Sommerfeld-Regel erklärt werden (so sollte sich z. B. $\beta_3 : \beta_4$ wie 2 : 1 verhalten, während es bei U gleich 1 : 1 ist). Diese Anomalien sind ähnlich den für die Komponenten der höheren Hauptserienglieder bei den Alkalimetallen beobachteten* und haben wahrscheinlich dieselben Ursachen (Tauchbahnen).

* Vgl. Sambursky, ZS. f. Phys. **49**, 731, 1928, und E. Fermi, ebenda **59**, 680, 1930.

Notiz zur Arbeit des Herrn N. Tunazima: Zum Ferromagnetismus*.

Von **W. Heisenberg** in Leipzig.

(Eingegangen am 18. März 1931.)

Die oben genannte Arbeit des in meinem Institut studierenden Herrn N. Tunazima ist mir niemals vorgelegt worden und wurde ohne mein Wissen publiziert**.

* ZS. f. Phys. **67**, 817, 1931.

** Ich habe den Aufsatz von Herrn Tunazima in gutem Glauben zur Veröffentlichung angenommen weil mir Herr Tunazima bei der Übersendung des Manuskriptes wörtlich folgendes schrieb: „Meine Arbeit ist bereits von Prof. Heisenberg-Leipzig begutachtet, der meine Gedanken über Ferromagnetismus hoch einschätzt". Scheel.

Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den elektrischen Nachweis des latenten Bildes.

Von **R. Hilsch** und **R. W. Pohl** in Göttingen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1931.)

Eine Zusammenfassung findet sich in § 1. Außer den dort genannten Tatsachen behandelt § 7 die Bedeutung des latenten Bildes für die Erscheinung des lichtelektrischen Primärstromes. § 8 enthält eine Zusammenstellung einiger Zahlenwerte über die latenten Bilder in den bisher untersuchten Kristallen.

§ 1. Zusammenfassende Übersicht. Seit einigen Jahren haben wir die Lichtabsorption in den einfachsten Kristallen, den Ionengittern der Alkalihalogenide, untersucht. Das bisher, insbesondere unter Mitwirkung von

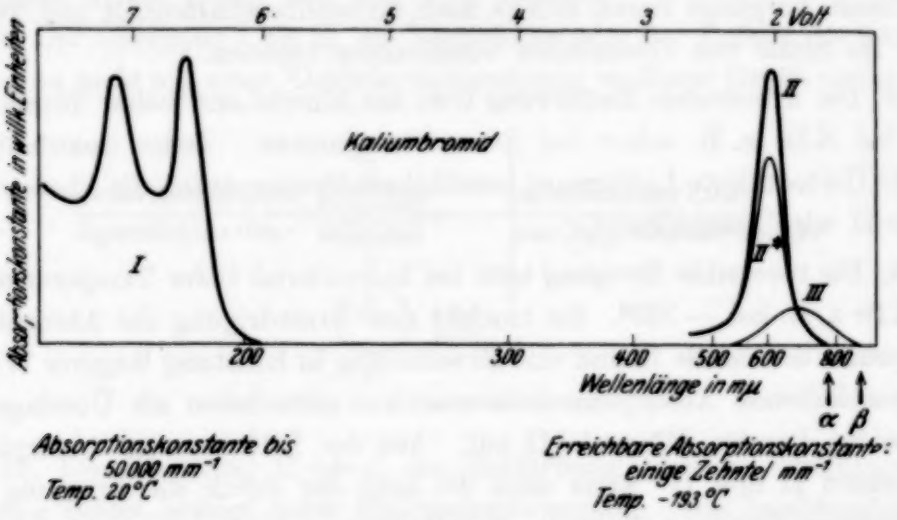


Fig. 1.

Das Absorptionsspektrum des K Br (I) und seines latenten Bildes im unerregten (II) und erregten (II* und III) Zustand. Bei Zimmertemperatur würde die Bande II bei 1,96 Volt (630 mμ) liegen, doch zeigt das latente Bild in K Br bei Zimmertemperatur keine Erregung.

Z. Gyulai und A. Smakula Erreichte stellen wir an Hand der Fig. 1 für K Br *als Beispiel* zusammen.

1. Ein aus dem Schmelzfluß hergestellter und im Dunkeln abgekühlter Kristall zeigt nur die scharfen, mit I markierten Energiestufen an der Grenze der Luftdurchlässigkeit. Die Absorptionskonstante erreicht die Größenordnung 50000 mm^{-1}.

2. Lichtabsorption in diesen Banden I führt zu einer „Verfärbung" des Kristalls. Es entsteht eine Absorptionsbande II, herrührend von neu

gebildeten Zentren eines latenten Bildes†. Zu Beginn der Einstrahlung erhält man für jedes im Gebiet I eingestrahlte Lichtquantum ein Farbzentrum der Bande II (ermittelt aus Höhe und Halbwertsbreite dieser Bande).

Bei den meisten Untersuchungen entfällt *ein* solches Farbzentrum auf etliche 10^7 bis 10^6 unveränderte Alkalihalogenidmoleküle. Bei diesen geringen Konzentrationen liegen die Absorptionskonstanten zwischen einigen hundertstel und zehntel mm^{-1}. Dementsprechend ist in Fig. 1 der Ordinatenmaßstab der Banden II und III gegenüber dem der Bande I verändert zu denken.

3. Lichtabsorption in der Bande II ruft zwei verschiedenartige Wirkungen hervor:

α) eine irreversible *Entfärbung* (Zerstörung des latenten Bildes).

β) eine reversible *Erregung*.

Beide Vorgänge lassen sich je nach Kristallbeschaffenheit und Temperatur im Sinne von Grenzfällen voneinander trennen.

4. Die irreversible *Entfärbung* tritt bei hinreichend hoher Temperatur auf, bei KBr z. B. schon bei Zimmertemperatur. Jedes innerhalb der Bande II absorbierte Lichtquant beseitigt ein Farbzentrum, die Absorptionsbande II wird ausgebleicht.

5. Die reversible *Erregung* tritt bei hinreichend tiefer Temperatur auf, bei KBr z. B. bei -193^0. Sie bewirkt eine Erniedrigung des Absorptionsmaximums der Bande II und eine Erweiterung in Richtung längerer Wellen. Die verbleibende Absorption faßt man am einfachsten als Überlagerung der beiden Banden II* und III auf. Aus der Differenz der Absorptionskonstanten II und II* kann man die Zahl der durch die Erregung ausgeschiedenen Zentren berechnen. Man findet auch hier rund pro absorbiertes Lichtquant ein durch Erregung ausgeschiedenes Farbzentrum.

6. Lichtabsorption in der Bande III, also etwa dem Spektralbereich $\alpha\beta$, oder Erwärmung stellt die Farbzentrenbande II wieder her. Und zwar entfällt auf jedes in der Bande III absorbierte Lichtquant die Wiederherstellung eines Zentrums der Bande II.

All diese bisherigen Beobachtungen lassen sich auf rein optischem Wege ausführen. Man braucht dazu sehr schwaches Meßlicht und lichtelektrische Photometrie. Die Kristalldicken müssen meistens etliche Milli-

† R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr., math.-phys. Klasse, 4. Juli und 19. Dezember 1930.

meter betragen, entsprechend den kleinen unter 1 genannten Absorptionskonstanten.

Parallel diesen optischen Beobachtungen lassen sich elektrische ausführen, sie ergeben:

7. Der Übergang vom Spektrum II nach III erfolgt unter Elektronenbewegung. Die Elektronen legen im Felde im allgemeinen Wegstrecken von einigen zehntel μ zurück.

Bei Feldstärken von über $5 \cdot 10^6$ Volt/m sind jedoch Wege über 0,1 mm zu erreichen und in Kristallen dieser Dicke ist der lichtelektrische Primärstrom zu sättigen*. Im Falle dieser Sättigung beobachtet man pro absorbiertes Lichtquant ein Elektron.

8. Der Übergang III nach II gibt eine Elektrizitätsbewegung gleicher Größenordnung. Dabei ist es gleichgültig, ob der Übergang III bis II *optisch* durch Absorption „langwelligen" Lichtes im Spektralbereich $\alpha\beta$ oder durch *Erwärmung* des Kristalls ausgelöst wird.

Diese Arbeit bringt nun drei neue Befunde.

9. Der Übergang I bis II, die Verfärbung oder der Aufbau des latenten Bildes, ist *nicht* mit einer Elektrizitätsbewegung *meßbarer* Größe verbunden.

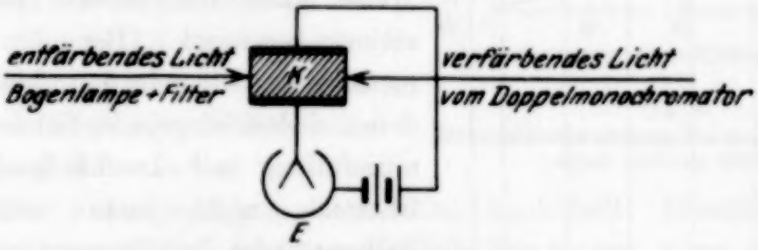


Fig. 2. Versuchsanordnung.

10. Der Übergang II bis I, die Entfärbung oder die Zerstörung des latenten Bildes, erfolgt unter Elektronenbewegung. Die Laufstrecken der Elektronen betragen auch hier im allgemeinen einige zehntel μ.

11. Mit Hilfe dieser Elektrizitätsbewegung läßt sich der langwellige Ausläufer der Bande I bis ins Sichtbare hinein verfolgen. KBr-Kristalle lassen sich noch mit violettem Licht verfärben, das erst in 5 km Dicke rund zwei Drittel des auffallenden Lichtes verschluckt.

§ 2. Die Versuchsanordnung wird in Fig. 2 erläutert. *K* ist der zu untersuchende Kristall in Kistenform (etwa $4{,}8 \times 8{,}6 \times 9{,}6$ mm³). Er ist mit Graphitelektroden versehen und in ein gut evakuiertes Glasgefäß mit Quarzfenstern eingebaut. Der Kristallhalter sitzt an dem metallischen

* W. Flechsig, ZS. f. Phys. **46**, 788, 1928.

Boden eines Glasgefäßes zur Aufnahme eines Heizkörpers*. In freier Luft wird man leicht durch Dunkelströme (Oberflächenleitung) gestört. Als Stromquelle dienen vier Radiobatterien von rund je 100 Volt. E ist ein Einfadenelektrometer (1 Volt = 30 Skalenteile, Kapazität einschließlich Zuleitungen rund $3 \cdot 10^{-11}$ Farad.). Zur *Verfärbung* des Kristalls dient doppelt spektralerlegtes Funkenlicht bekannter Intensität (Thermosäule 1 Skt. = $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ Watt). Zur *Entfärbung* oder zur Zerstörung des latenten Bildes wird das langwellige Licht einer 5 Amp.-Bogenlampe benutzt. Alle Wellen unterhalb von 650 mμ werden durch ein Filter aus rotem Selen beseitigt.

§ 3. Die Kristalle wurden in der üblichen Weise aus dem Schmelzfluß hergestellt. Der wichtigste Punkt war die Reinheit des Schmelzguts. de Haens garantiert reines KBr mit Analysenschein genügte den hier zu stellenden Anforderungen noch keineswegs. Es enthält nach einer Ausmessung seines ultravioletten Absorptionsspektrums als störende Verunreinigungen Schwermetalle und Nitrate. Die Nitrate lassen sich in üblicher Weise durch fraktionierte Umkristallisation beseitigen. Bei den Schwermetallen kommt man dann hinterher auf dem üblichen Wege, also Schwefelammoniumfällung mit anschließender Ultrafiltration, nicht mehr weiter. Die Fällung findet ihre Grenzen in der zwar winzigen, aber doch endlichen Löslichkeit der Sulfide. So löst sich z. B. bei 180° noch 0,86 mg in einem Liter reinem Wasser, bei Anwesenheit von KCl ist die Löslichkeit sogar noch größer. Infolgedessen muß man auch hier zu fraktionierter Kristallisation greifen. Die schwerlöslichen Substanzen gehen bevorzugt in die Kristalle, man gelangt zu Mutterlaugen zunehmender Reinheit. Das aus der vierten Mutterlauge gewonnene Salz diente zur Herstellung des Schmelzflusses. Die aus dieser Schmelze gewonnenen Einkristalle (Abkühlungszeit 15 Stunden) wurden

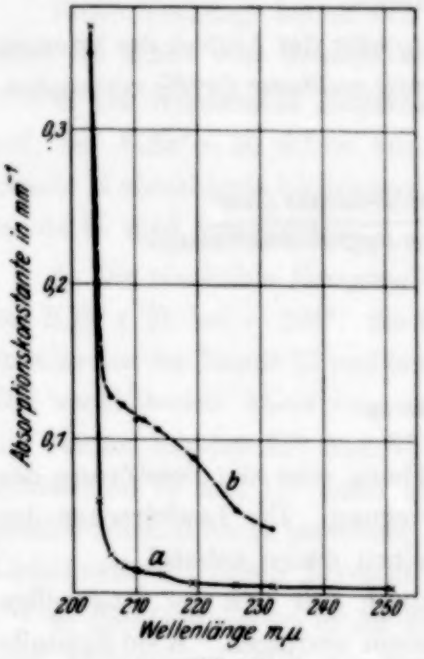


Fig. 3.
Ausgezogene Kurve: Absorptionsspektrum eines besonders gereinigten K Br-Kristalles.
Gestrichelte Kurve: Absorption eines K Br-Kristalles aus bestem Handelsmaterial.*

* Vgl. H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. 64, 623, 1930.

optisch auf ihre Reinheit untersucht. Das Ergebnis ist in Fig. 3 dargestellt. Zum Vergleich sind punktiert die Messungen an unseren bisher reinsten KBr-Kristallen eingetragen*.

§ 4. Die Beobachtungen. Wir beginnen mit einem Beispiel. Das verfärbende Licht hat die Wellenlänge 203 mμ. Sein Strahlenbündel fällt senkrecht zu den Feldlinien ein und hat im Kristall etwa 2 mm² Querschnitt. Zwischen dem bestrahlten Kristallgebiet und den unbelichteten Elektroden liegt beiderseits ein Zwischenraum von etwa 2 mm. Während der Verfärbung ist der Kristall feldfrei, die Elektroden sind kurzgeschlossen. Die Verfärbung dauert 6 Sekunden, in dieser Zeit werden $6{,}3 \cdot 10^{-5}$ Watt sec eingestrahlt. Dann wird zwischen den Elektroden ein Feld von 420 Volt hergestellt und etwa 30 Sekunden später das Elektrometer enterdet. Der Kristall isoliert einwandfrei. Beim Zulassen des entfärbenden Lichtes zeigt das Elektrometer den in Fig. 4, Kurve *O A B*, skizzierten Gang. Einem rasch abklingenden Sprung *O A* folgt ein zeitlich konstanter Gang *A B*. Darauf wird der Versuch *ohne* voraufgegangene Verfärbung wiederholt. Diesmal beginnt das Elektrometer sofort mit dem zeitlich konstanten Gang *O C*.

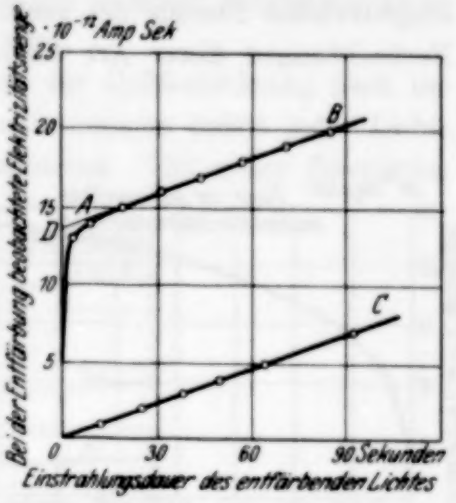


Fig. 4.
Elektrizitätsbewegung bei der Zerstörung eines latenten Bildes.

Zur graphischen Subtraktion verlängern wir die Gerade *A B* rückwärts bis zum Schnittpunkt *D* mit der Ordinatenachse. *Die durch das Stück O D gemessene Elektrizitätsmenge rührt also von der Beseitigung der Färbung her, die zuvor bei der Einstrahlung* der Wellenlänge 203 mμ *gebildet worden war.* Der zeitlich konstante Gang *A B* bzw. *O C* wird in § 5 eine sehr einfache Deutung erfahren (gleichzeitige Färbung und Entfärbung des KBr-Kristalls durch rotes Licht!).

Nach Schluß dieser Einzelmessung werden die Elektroden kurzgeschlossen: Jetzt zeigt der Kristall ein inneres elektrisches Feld. Denn bei Einstrahlung von gleichzeitig verfärbendem und entfärbendem, am einfachsten weißen Licht fließt die gleiche Elektrizitätsmenge rückwärts

* Smakulas Messungen (seine Tabelle 1, ZS. f. Phys. **63**, 762, 1930) beginnen erst bei 203 mμ mit einer Absorptionskonstante von 0,36 mm^{-1}, also in Übereinstimmung mit Fig. 3.

und führt zu einer Aufladung des Elektrometers mit umgekehrtem Vorzeichen. Die Fig. 5 gibt ein Beispiel.

Zur Beseitigung dieser inneren Gegenfelder und vor allem zur Verhinderung ihrer Summierung werden fortan nach jeder einzelnen Messung die Elektroden kurzgeschlossen und der Kristall einige Minuten lang mit weißem Bogenlicht bestrahlt. Dieser Kunstgriff ist ja schon bei zahlreichen Messungen über lichtelektrische Ströme in Kristallen erprobt worden.

Die Verfärbung des Kristalls steigt *nur anfänglich* proportional der eingestrahlten Energie des verfärbenden Lichtes (vgl. § 1). Quantitative Beobachtungen dieser Art finden sich z. B. bei Smakula (l. c.). Das

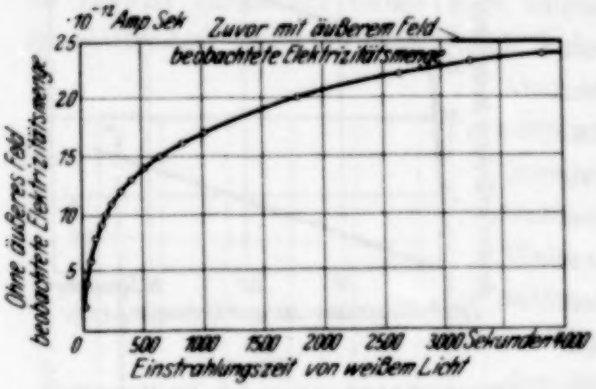


Fig. 5.
Beseitigung der Polarisation eines Kristalles.

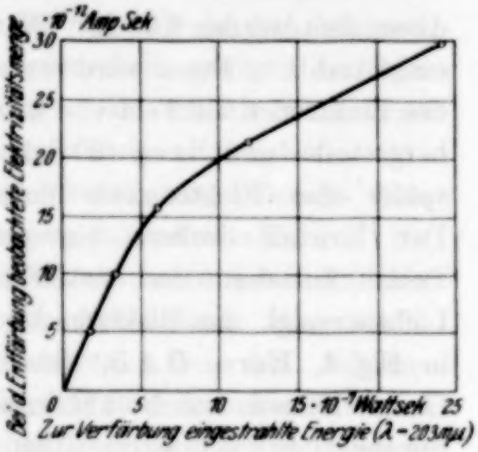


Fig. 6.
Der Abbau des latenten Bildes erfolgt nur anfänglich proportional der eingestrahlten Lichtenergie.

Entsprechende gilt für die elektrische Beobachtung. Die bei der Entfärbung bewegte Elektrizitätsmenge steigt anfänglich proportional, später langsamer mit der zur Verfärbung eingestrahlten Lichtenergie. Die Fig. 6 gibt ein Beispiel für die Verfärbung durch die Wellenlänge 203 mμ. In der Nebenfigur 7 sind die Einzelmessungen eingetragen, entsprechend dem in Fig. 2 erläuterten Meßverfahren.

Die bei der Entfärbung beobachtete Elektrizitätsmenge ist bei den geringen, von uns benutzten Spannungen noch der Spannung proportional. Wir geben ein Beispiel in Tabelle 1.

Soweit die Beobachtungen. Wir haben uns zunächst mit Absicht auf eine *Beschreibung* der einfachen Befunde beschränkt.

Die Deutung kann kaum zweifelhaft sein: Bei der Entfärbung werden von den Farbzentren des latenten Bildes Elektronen abgespalten. Sie legen im Kristall einen Weg x zurück, ohne die Elektroden zu erreichen.

Tabelle 1.
Verfärbende Wellenlänge 214 mμ. *Eingestrahlt* $9{,}2 \cdot 10^{-5}$ *Wattsekunden innerhalb von* 30 sec.

Spannung	Feldstärke zwischen den Elektroden	Beobachtete Elektrizitätsmenge
216 Volt	450 Volt/cm	$3{,}0 \cdot 10^{-12}$ Amp. sec
410 „	855 „	$5{,}8 \cdot 10^{-12}$ „ „

So entsteht das innere Gegenfeld, das dann mit feldfreier Belichtung durch überwiegend entfärbendes Licht zerstört wird.

Die Länge der Wegstrecke x läßt sich der Größenordnung nach berechnen. Nach Smakulas optischen Bestimmungen liefert jedes Lichtquant der Wellenlänge 203 mμ *ein* Farbzentrum. Bei seiner Zerstörung

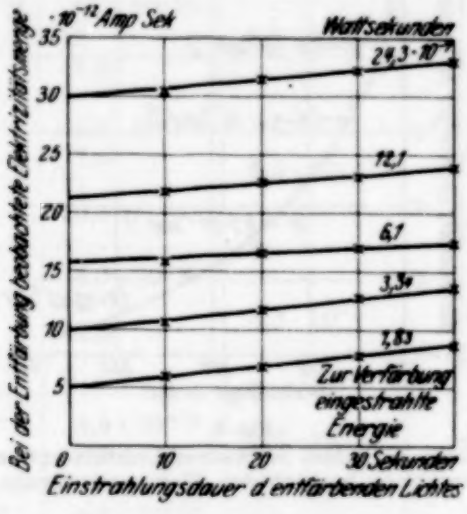


Fig. 7. Hilfsfigur zu Fig. 6.

durch entfärbendes Licht wird man ein Elektron pro Farbzentrum annehmen dürfen. Dann zeigt nach der Grundgleichung der lichtelektrischen Leitung in Kristallen das Elektrometer die Ladung

$$Q = N e x/d$$

(N = Zahl der zerstörten Farbzentren und Elektronen, e = Elementarladung, d = Elektrodenabstand, in unserem Beispiel = 4,8 mm).

In Fig. 6 war $N = 1{,}31 \cdot 10^{12}$, entsprechend den eingestrahlten und absorbierten Wattsekunden der Wellenlänge 208 mμ. So erhält man für die mittlere Laufstrecke x der Elektronen den Wert 0,11 μ, und zwar bei der Feldstärke f = 880 Volt/cm. Das ist die aus Gyulais* und Flechsigs

* Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **32**, 103, 1925, § 4.

Messungen für die lichtelektrische Leitung in verfärbtem NaCl bekannte Größenordnung.

§ 5. Die spektrale Verteilung des Verfärbungsvorgangs in KBr. Smakula hatte seine Messungen auf den engen Spektralbereich von 193 bis 203 mμ beschränken müssen. Mit dem soeben beschriebenen empfindlichen elektrischen Beobachtungsverfahren konnten wir quantitativ bis 365 mμ, qualitativ bis ins Rot vordringen. Dabei haben wir uns bisher mit der geringen in § 2 genannten Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers begnügt. Die Tabelle 2 gibt eine ausführliche Meßreihe, Fig. 8 ihre graphische Darstellung.

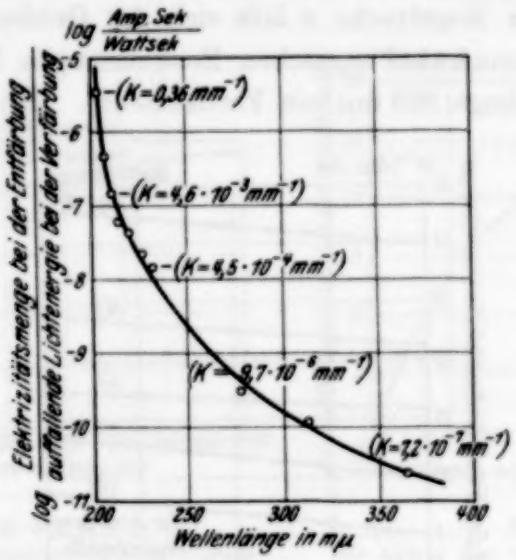


Fig. 8.
Nachweis des latenten Bildes im Gebiet schwacher Lichtabsorption mit Hilfe der bei seiner Zerstörung beobachteten Elektrizitätsmenge.

Die Belichtungszeiten beim Aufbau des latenten Bildes lagen bei kurzen Wellen zwischen einigen zehnteln und einigen Sekunden. Bei langen Wellen mußten entsprechend der sehr geringfügigen Absorption Belichtungszeiten bis zu mehreren Minuten gewählt werden. Die Ordinate gibt die bei der Entfärbung beobachtete Elektrizitätsmenge, umgerechnet auf je eine Wattsekunde zur Verfärbung eingestrahlter Lichtenergie (Reflexionsverluste berücksichtigt). Der besseren Übersicht halber ist der Ordinatenmaßstab logarithmisch geteilt worden.

Weiterhin haben wir eine wahrscheinliche, zunächst aber unerwiesene Annahme gemacht: Die mittlere Laufstrecke x der Elektronen sei von der Wellenlänge des zur Verfärbung benutzten Lichtes unabhängig. Mit dieser Annahme haben wir aus den elektrischen Beobachtungen die optischen Absorptionskonstanten des benutzten KBr-Kristalls berechnet und neben

Tabelle 2.

Wellenlänge λ in mμ	Zur Verfärbung auffallende Energie E in Wattsec	Bei der Entfärbung beobachtete Elektrizitätsmenge Q in Amp. sec	Q/E * $\frac{\text{Amp. sec}}{\text{Wattsec}}$	log Q/E	Absorptionskonstante ** K mm^{-1}
203	$1{,}45 \cdot 10^{-6}$ 2,6 4,9 9,7 19,4	$5{,}0 \cdot 10^{-12}$ 10 15,7 21,4 29,9	$3{,}75 \cdot 10^{-6}$	— 5,43	0,36
206	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$ 4,5 6,0	$14{,}5 \cdot 10^{-12}$ 23 27	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$	— 6,32	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$
210	$4{,}26 \cdot 10^{-5}$ 8,54 12,8	$6{,}7 \cdot 10^{-12}$ 12 17,3	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	— 6,80	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$
214	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$ 10,0 20 30	$3{,}2 \cdot 10^{-12}$ 7,5 11 13,5	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	— 7,20	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
219	$0{,}92 \cdot 10^{-4}$ 1,84 3,68 5,52	$4{,}0 \cdot 10^{-12}$ 9 12,3 17	$4{,}3 \cdot 10^{-8}$	— 7,37	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$
226	$1{,}81 \cdot 10^{-4}$ 3,62	$4{,}4 \cdot 10^{-12}$ 8,6	$2{,}4 \cdot 10^{-8}$	— 7,62	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
232	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$ 6,3	$6{,}5 \cdot 10^{-12}$ 9	$1{,}55 \cdot 10^{-8}$	— 7,81	$4{,}5 \cdot 10^{-4}$
278	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$2{,}3 \cdot 10^{-12}$	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	— 9,47	$9{,}7 \cdot 10^{-6}$
313	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$7{,}0 \cdot 10^{-13}$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$	— 9,92	$3{,}4 \cdot 10^{-6}$
365	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	$5{,}0 \cdot 10^{-13}$	$2{,}5 \cdot 10^{-11}$	— 10,60	$7{,}2 \cdot 10^{-7}$

einigen Beobachtungspunkten in Klammern beigefügt. Als Anschlußwert haben wir dabei die optisch gut ermittelte Absorptionskonstante für $\lambda = 208$ mμ ($K = 0{,}36$ mm^{-1}) benutzt. Auf diese Weise gelangen wir

---

* Gerechnet auf linearen Verfärbungsbeginn.

** Berechnet nach $K = -\frac{1}{d} \ln\left(1 - \frac{J_{\text{abs.}}}{J_0}\right)$.

bei 400 mμ zu einer Absorptionskonstante des untersuchten KBr-Kristalls von nur $5 \cdot 10^{-7}$ mm^{-1}.

Qualitativ haben wir die Beobachtungen auch für die Wellenlängen 405 und 436 mμ ausgeführt. Auch sie ergaben eine geringe, aber einwandfrei elektrisch nachweisbare Verfärbung. Endlich verweisen wir, auf Fig. 2 zurückgreifend, auf den dauernd fließenden Strom im intensiven roten Licht der Bogenlampe. Angesichts der Fig. 8 wird niemand zweifeln, daß sich die verfärbende Wirkung des Lichtes noch bis ins Rot erstreckt, bis ins Absorptionsgebiet II der Farbzentren des latenten Bildes. Nur kann

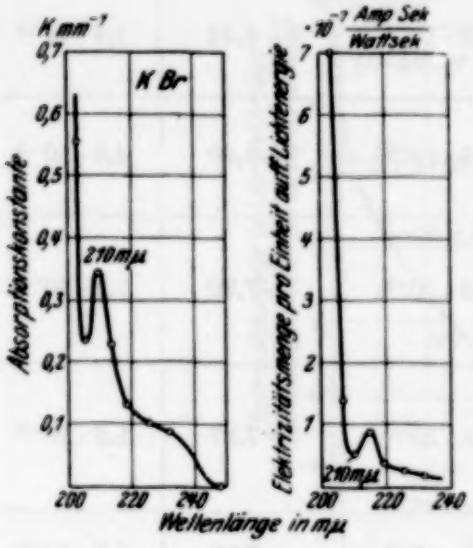


Fig. 9.
Links: Absorptionsspektrum eines KBr-Kristalles mit NO_3-Gehalt (Herstellungsnummer v. M 2).
Rechts: Spektrale Verteilung der verfärbenden Wirkung (Aufbau des latenten Bildes) in diesem verunreinigten KBr-Kristall. (Feldstärke = 1400 Volt/cm.)

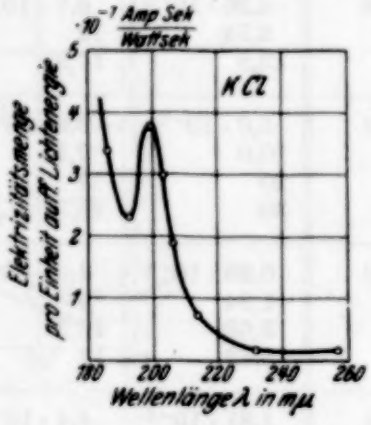


Fig. 10.
Verunreinigter KCl-Kristall. (Feldstärke = 2000 Volt/cm.)

man hier den Vorgang der Verfärbung und Entfärbung nicht mehr zeitlich voneinander trennen, denn dem Aufbau des latenten Bildes folgt unmittelbar seine Zerstörung.

In § 2 wurde auf besondere Reinheit der zu untersuchenden Kristalle Wert gelegt. Latente Bilder entstehen zwar auch in Kristallen mit Fremdbeimengungen, aber man wird dann durch die Fehlabsorption dieser Beimengungen gestört. Diese Absorptionsbanden der fremden Moleküle erscheinen im Spektrum als Minima der verfärbenden Wirkung; denn sie fangen das Licht weg, das zum Aufbau des latenten Bildes benutzt werden

sollte*. Die Fig. 9 gibt ein Beispiel dieser Art für KBr mit einem geringfügigen NO_3-Gehalt. Die linke Hälfte zeigt das Absorptionsspektrum mit einem Bandenmaximum bei 210 mμ. Die rechte Hälfte zeigt die spektrale Verteilung der verfärbenden Wirkung. Man findet statt des glatten Kurvenverlaufs in Fig. 8 ein Minimum bei der Wellenlänge 210 mμ. Ein entsprechendes Bild geben wir in Fig. 10 für den Fall eines verunreinigten KCl-Kristalls. Die in diesem Falle färbende Beimengung ist Blei**.

Die Elektrizitätsbewegung bei der Zerstörung des latenten Bildes gibt uns also die Möglichkeit, die Lichtabsorption in einfachen Kristallen bis weit in das Gebiet hinein zu verfolgen, in dem der Kristall im praktischen Sinne vollständig durchlässig ist. Die beispielsweise in Fig. 8 gemessenen Absorptionskonstanten sind nach keinem der heute üblichen photometrischen Differenzverfahren zu fassen. Denn eine Absorptionskonstante von $K = 5 \cdot 10^{-7}\,\mathrm{mm}^{-1}$ bedeutet eine Lichtschwächung auf $1/e$ oder 37% erst in 5 km Kristalldicke. Die hier auf dem Umweg über das latente Bild zugänglich gewordene winzige Lichtabsorption darf selbstverständlich nicht als eine für die betreffende Wellenlänge charakteristische Materialkonstante betrachtet werden. Der langwellige Ausläufer der Absorptionsbande I hängt weitgehend von individuellen Kristalleigenschaften ab, z. B. Gitterfehlern, Mitwirkung von Fremdionen, Temperatur usw.

§ 6. Das Fehlen meßbarer Elektrizitätsbewegung beim Aufbau des latenten Bildes. Durch den Inhalt der § 2 bis 5 dürften die in der zusammenfassenden Übersicht des § 1 unter 10 und 11 aufgeführten neuen Tatsachen zur Genüge erwiesen sein. Zu Punkt 9, dem Fehlen einer Elektrizitätsbewegung beim Aufbau eines latenten Bildes geben wir keine Einzelheiten, da alle Versuche völlig negativ verliefen. Scheinbar positive Versuche ließen sich immer auf Störungen durch Oberflächenphotoeffekte zurückführen. Das Fehlen einer meßbaren Elektrizitätsbewegung bei der Entstehung eines latenten Bildes kann auch bei Alkalihalogeniden nicht überraschend sein. Bei den Alkalihalogenidkristallen sind so gut wie sicher neutrale Alkaliatome die wesentlichen Bestandteile der Zentren des latenten Bildes, an denen im übrigen natürlich die Moleküle der Gitterumgebung beteiligt sind. Das folgt aus zwei Tatsachen. 1. lassen sich die Energiestufen des

* Das in den fremden Molekülen absorbierte Licht führt also nicht zu einem wenigstens in dem von uns untersuchten Spektralbereich gelegenen latenten Bilde. Der größte Teil der absorbierten Energie wird jedenfalls als Phosphoreszenzlicht reemittiert. (Siehe W. Bünger, ZS. f. Phys. **66**, 311, 1930.)

** Man vergleiche das zugehörige Absorptionsspektrum eines Pb-haltigen KCl-Phosphors; R. Hilsch, ZS. f. Phys. **44**, 860, 1927.

Absorptionsspektrums I in Fig. 1 recht vernünftig auch quantitativ als Elektronenaffinitätsspektrum der Halogenionen in ihrer Kristallbindung deuten*. 2. kann man das latente Bild in seinen wesentlichen optischen und elektrischen Erscheinungen nachahmen, wenn man Alkalimetalldämpfe in den festen Kristall hineindiffundieren läßt**. Auf Grund dieser beiden Tatsachen kann man kaum zweifeln, daß der Elementarprozeß bei der Bildung des latenten Bildes im Alkalihalogenidkristall einen Übergang des Elektrons vom Anion zum Kation darstellt. Ein solcher Übergang erfolgt innerhalb molekularer Abstände. Folglich kann er nicht durch äußere elektrische Felder in eine Vorzugsrichtung gelenkt werden. Es ist durchaus verständlich, daß man beim Aufbau des latenten Bildes keine Elektrizitätsbewegung findet.

§ 7. Die Bedeutung des latenten Bildes für die Erscheinung des lichtelektrischen Primärstroms. Wir haben in dieser Mitteilung die rein optischen Vorgänge bei der Lichtabsorption in den einfachen Kristallen bewußt in den Vordergrund gestellt. Von den elektrischen Begleiterscheinungen haben wir nur die Elektrizitätsbewegung bei der Zerstörung des latenten Bildes (den irreversiblen Entfärbungsvorgang) gemäß 3 in § 1 näher behandelt. Doch war auch dieser elektrische Vorgang für uns im wesentlichen nur ein Hilfsmittel zum Nachweis des latenten Bildes, und zwar ein Hilfsmittel, das dem der chemischen Entwicklung in seiner Leistungsfähigkeit durchaus vergleichbar ist. Darüber hinaus aber werden die in § 1 zusammengestellten elektrischen Erscheinungen für das Problem der lichtelektrischen Leitung eine erhebliche Bedeutung gewinnen. Aller Voraussicht nach werden wir in den latenten Bildern wenn nicht die einzige, so doch die wichtigste Elektronenquelle bei der lichtelektrischen Leitung zu suchen haben. Man bedenke, daß die Banden II und I in Fig. 1 nur im Falle der Alkalihalogenidkristalle durch einen mehrere Volt umfassenden Zwischenraum getrennt sind. Beim Verlassen der einfachsten Ionengitter finden wir eine Verringerung dieses Abstandes und bald eine starke Überlappung der Banden I und II***. Dann tritt allgemein das auf, was wir beim KBr nur im roten Teil des Spektrums beobachtet haben: Die Unmöglichkeit, den Aufbau des latenten Bildes und seine elektronenliefernde Zerstörung zeitlich voneinander zu trennen.

§ 8. Zusammenstellung einiger Zahlenwerte für die latenten Bilder in Alkalihalogenidkristallen. Durch die in dieser Arbeit zusammengestellten

---

* R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930, Tabelle 1.
** Z. Gyulai, **ebenda 37**, 889, 1926.
*** R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930, Fig. 1 bis 3.

Tatsachen dürften die latenten Bilder in Alkalihalogenidkristallen eine größere Bedeutung erhalten. Es scheint uns dadurch zweckmäßig, die zum Teil zerstreuten und im Laufe der Zeit auch verbesserten Angaben* in Form einer Tabelle übersichtlich zusammenzustellen. Die Zahl der Farbzentren pro Kubikzentimeter haben wir dabei nach der von Smakula** benutzten Formel berechnet, diese jedoch in folgender Form vereinfacht:

$$N_0 = 1{,}31 \cdot 10^{17} \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \mu \cdot k \frac{2\omega_0 + \mu}{\omega_0 + \mu} \qquad (1)$$

Dabei bedeutet:

N_0 = Anzahl der Farbzentren im Kubikzentimeter,

ω_0 = Lage des Bandenmaximums (in Volt),

μ = halbe Bandenhalbwertsbreite (in Volt) (nach kurzen Wellen positiv gerechnet),

k = Absorptionskonstante in cm^{-1},

n_0 = Brechungsindex an der Stelle ω_0.

	λ_{max}	Halbwertsbreite		Brechungsindex	$\frac{n_0}{(n_0^2+2)^2}$	Zahl der Farbzentren N_0 in 1 cm^3 für $k = 1\,cm^{-1}$	Dichte	Zahl der Alkalihalogenidmoleküle N in 1 cm^3	1 Farbzentrum entfällt auf $x = \frac{N}{N_0}$ Moleküle
	mμ	mμ	Volt	n_0			δ		
LiF . .	249	229—270	0,82	1,42	0,088	$9.45 \cdot 10^{15}$	2,64	$6{,}2 \cdot 10^{22}$	$6{,}6 \cdot 10^6$
NaF .	348	320—381	0,62	1,34	0,093	7,55	2,08	4,04	5,35
KF . .	455	425—495	0,41	1,37	0,091	4,9	2,48	2,59	5,3
LiCl .	385	352—428	0,62	1,67	0,073	$5{,}9 \cdot 10^{15}$	2,07	$2{,}96 \cdot 10^{22}$	$5{,}0 \cdot 10^6$
NaCl .	465	419—520	0,43	1,56	0,079	4,45	2,17	2,25	5,0
KCl. .	561	516—602	0,34	1,49	0,084	3,75	1,99	1,62	4,3
RbCl .	609	566—660	0,31	1,49	0,084	3,4	2,80	1,40	4,1
NaBr .	540	481—602	0,52	1,65	0,074	$5{,}05 \cdot 10^{15}$	3,20	$1{,}89 \cdot 10^{22}$	$3{,}7 \cdot 10^6$
KBr .	630	569—696	0,40	1,56	0,079	4,15	2,75	1,40	3,4
RbBr .	720	662—777	0,28	1,55	0,080	2,9	3,35	1,23	4,2
KJ . .	720	678—764	0,20	1,65	0,074	$1{,}9 \cdot 10^{15}$	3,13	$1{,}14 \cdot 10^{22}$	$6{,}0 \cdot 10^6$
AgCl .	550	428—694	1,1	2,08	0,052	$7{,}5 \cdot 10^{15}$	5,56	$2{,}35 \cdot 10^{22}$	$3{,}1 \cdot 10^6$
AgBr .	690	561—868	0,78	2,23	0,046	4,7	6,47	2,09	4,4
TlCl .	535	467—620	0,65	2,29	0,044	3,75	7,02	1,77	4,7

* W. Flechsig, **ZS. f. Phys. 36**, 605, 1926; R. Ottmer, ebenda **46**, 798, 1928; A. Smakula, ebenda **63**, 762, 1930.

** A. Smakula, ebenda **59**, 603, 1930.

Die Formel (1) läßt sich mit sehr guter Näherung vereinfachen zu:

$$N_0 = 1{,}31 \cdot 10^{17} \frac{n_0}{(n_0^2 + 2)^2} \cdot k \cdot 2\mu \qquad (2)$$

(2μ = gesamte Halbwertsbreite).

Das Produkt $k \cdot 2\mu$ kann als Flächeninhalt F der ganzen glockenförmigen Absorptionsbande aufgefaßt werden. Dabei ist λ im Voltmaß als Abszisse $\left(\text{Voltmaß } V = \frac{1236}{\lambda \text{ in } m\mu}\right)$ und die Absorptionskonstante k pro cm als Ordinate aufzutragen*.

Nach Formel (2) erhält man so die vorstehende Tabelle.

Die *Zusammenfassung* findet sich in § 1. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben wir für wertvolle Unterstützung sehr zu danken.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Januar 1931.

---

* Nach W. Bünger und W. Flechsig, ZS. f. Phys., erscheint demnächst.

(Aus dem Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität in Prag.)

Untersuchungen über Kontaktpotentiale. III.

Zur Theorie der Kontaktpotentiale.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1931.)

Aus dem Prinzip, daß in einem System einander berührender Körper nur dann die Potentiale von der Zeit unabhängig sein können, wenn die spontanen Emissionsströme in dem System sich überall aufheben, werden die allgemeinen Gleichgewichtsbedingungen abgeleitet, aus denen sich die Kontaktpotentiale berechnen lassen. Als besondere Spezialfälle werden behandelt die Kontaktpotentiale zwischen einem Metall und einem Isolator, zwischen zwei Metallen, zwischen zwei Ionenleitern mit einer und mit zwei beweglichen Ionenarten. Die theoretischen Resultate stimmen mit den bekannten experimentellen Ergebnissen durchweg überein; insbesondere mit denen der ersten beiden Mitteilungen dieser Reihe. Für das Kontaktpotential zwischen zwei Isolatoren ergibt sich eine Formel, die mit dem bekannten Coehnschen Ladungsgesetz der Dielektrika in engster Beziehung steht.

§ 1. Problemstellung. Bringt man zwei Körper, die sich voneinander in ihrer physikalischen und chemischen Konstitution unterscheiden, an einer Fläche zur Berührung, dann stellt sich zwischen ihnen eine bestimmte Potentialdifferenz ein. Für den räumlichen Verlauf dieses Potentials charakteristisch ist die plötzliche, fast sprunghafte Änderung desselben in der unmittelbaren Umgebung der Berührungsfläche, während es im Innern der betrachteten Körper konstant bleibt. Hiermit notwendig verbunden ist das Auftreten einer (wenn auch nicht völlig idealen) elektrischen Doppelschicht an der Berührungsfläche. Da demnach die für das Zustandekommen des Potentials wesentlichen Vorgänge sich in unmittelbarer Nähe der Kontaktfläche abspielen, ist es zweckmäßig, alle Potentiale dieser Art als *Kontaktpotentiale* zu bezeichnen.

Die Untersuchungen über Kontaktpotentiale bilden eines der ältesten Gebiete der experimentellen Elektrizitätsforschung. Dies erklärt sich naturgemäß aus dem Umstand, daß ja die Entdeckung der elektrischen Phänomene überhaupt, sowie die für die Entwicklung der elektrischen Forschung wichtigste Entdeckung der „galvanischen Elektrizität" sich auf bestimmte Kontaktpotentiale bezieht. Bei der Untersuchung dieser Erscheinungen hat es sich nun herausgestellt, daß sichere und reproduzierbare Ergebnisse sich nur bei solchen Berührungen erzielen lassen, bei denen die zur Berührung gebrachten Körper sich in einem definierten *chemischen* Gleich-

gewicht befinden. Dies führt auf die Vermutung, daß allgemein jedes Kontaktpotential sein Vorhandensein einer chemischen Umsetzung verdankt und daher nur dann definiert sein kann, wenn bei der Berührung ein chemisch wohl definierter Prozeß einsetzt, der in einem chemischen Gleichgewicht endet. Da es schließlich insbesondere auf der Grundlage der Arbeiten von Helmholtz und Nernst gelang, die Vorgänge bei solchen Berührungen weitgehend theoretisch zu klären und die Verbindung zwischen den dabei mitspielenden elektrischen und chemischen Größen herzustellen, wurden in neuerer Zeit die Kontaktpotentiale fast ausschließlich vom Standpunkt des Elektrochemikers untersucht, während der Physiker sich in der Regel damit begnügte, von den Kontaktpotentialen so viel zu wissen, als in den elementaren Lehrbüchern der Physik enthalten ist.

In neuester Zeit wurden wiederholt Versuche unternommen, diese bedauerliche Lücke zu schließen. Es gelang dabei einerseits zu zeigen, daß sich unter geeigneten Versuchsbedingungen auch Kontaktpotentiale, die nichts mit einem chemischen Gleichgewicht zu tun haben, reproduzierbar messen lassen, wie insbesondere die aus der Schule von Coehn und von Perucca* hervorgegangenen Arbeiten zeigen. Andererseits hat die theoretische Behandlung des Voltaeffekts durch Sommerfeld und Eckart** erwiesen, daß ein von chemischen Umsetzungen unabhängiger Potentialeffekt bei der Berührung zweier Metalle in der schon von Volta vermuteten Größenordnung besteht. Demnach hat man letzten Endes die Ursache für die Entstehung von Elektrizität durch Berührung nicht in chemischen, sondern rein physikalischen Vorgängen zu suchen.

Die in dieser Reihe vereinigten Untersuchungen sollen weitere experimentelle und theoretische Beiträge zur Lösung des Kontaktpotentialproblems liefern. Während die ersten zwei***, auf Veranlassung des Verfassers ausgeführten Arbeiten experimentelle Spezialfragen behandeln, soll in der vorliegenden Abhandlung der Versuch gemacht werden, eine allgemeine Theorie der Kontaktpotentiale auf einheitlicher Grundlage zu geben. Durch Spezialisierung ergeben sich hieraus nicht nur die theoretischen Deutungen der oben erwähnten Experimente, sondern auch anderer,

* Vgl. u. a. die Zusammenfassungen von A. Coehn im Handb. d. Phys. XIII, 332ff., und von G. Hoffmann im Handb. d. Experimentalphysik X, 314 ff., ferner E. Perucca, Atti del Congresso Como 1927.

** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928; C. Eckart, ebenda **47**, 38, 1928.

*** F. Poledník, ZS. f. Phys. **66**, 619, 1930; M. Lederer, ebenda **66**, 632, 1930.

bekannter und bisher theoretisch nicht erfaßter Gesetzmäßigkeiten über Kontaktpotentiale.

§ 2. Die spontane Emission von Elektrizitätsträgern aus Leitern. Unter einem Leiter wollen wir einen Körper verstehen, in dem sich Elektrizitätsträger irgendwelcher Art, positive oder negative Ionen oder Elektronen bewegen können. Der Einfachheit halber wollen wir im folgenden zunächst annehmen, daß in den betrachteten Leitern nur eine einzige Art von Elektrizitätsträgern beweglich sein soll.

Infolge der kinetischen Energie der Wärmebewegung würden die Elektrizitätsträger in kürzester Zeit den Leiter sämtlich verlassen, wenn nicht gewisse Kräfte wirken würden, die dies zu verhindern bestrebt sind. Diese Kräfte äußern sich darin, daß eine gewisse Arbeit W_a geleistet werden muß, um einen Träger aus dem Leiter hinaus, bzw. genauer gesagt aus einem Punkte im Innern des Körpers zu einem außerhalb in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche gelegenen Punkt zu bringen. Wir nennen W_a „äußere Austrittsarbeit".

Zur leichteren Veranschaulichung kann man zweckmäßig W_a als elektrische „Potentialschwelle" deuten, die ein Elektrizitätsträger nur dann unter normalen Umständen überschreiten kann, wenn seine kinetische Energie der Wärmebewegung mindestens so groß ist, daß er sich mit ihrer Hilfe über die Schwelle hinüberschwingen kann. Zwischen dem Innern des Leiters und einer gedachten Fläche in unmittelbarer Nachbarschaft der Oberfläche im „Vakuum" herrscht dann offenbar die Potentialdifferenz (der Potentialsprung) $-W_a/e$, wenn e die Ladung des Trägers ist (Fig. 1), die Oberfläche erscheint dann als Sitz einer hypothetischen elektrischen Doppelschicht vom Moment $-W_a/4\pi e$.

Da im stationären Wärmegleichgewicht der Elektrizitätsträger alle möglichen Geschwindigkeiten vertreten sind, also auch solche, deren kinetische Energie größer als W_a ist, muß es zu einer spontanen Emission von Elektrizität aus dem Leiter kommen. Aus der statistischen Mechanik kann man leicht die Größe dieses Emissionsstroms (pro Flächeneinheit der Leiteroberfläche) berechnen und findet unter der Annahme der Gültigkeit der klassischen Statistik die bekannte Richardsonsche Formel

$$J = \frac{e\,n}{\sqrt{2\pi m}}(kT)^{1/2}\,e^{-\frac{W_a}{kT}}, \tag{1}$$

worin m die Masse des Elektrizitätsträgers, n ihre Anzahl pro Volumeneinheit des Leiters, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeuten.

Läßt man einen Leiter an einen „idealen Isolator" grenzen, der gar keine Elektrizitätsträger enthält, und erzeugt künstlich durch Aufladung des Leiters zwischen ihm und dem Isolator eine Potentialdifferenz φ, deren Sitz ebenfalls in unmittelbarer Nachbarschaft der Berührungsfläche gelegen sein wird, dann erhält man das durch die Fig. 2 dargestellte Bild der Potentialverteilung.

Der Leiter wird dann einen spontanen elektrischen Strom in den Isolator hinein entsenden, für den an Stelle von (1) die Formel

$$J = \frac{e\,n}{\sqrt{2\,\pi\,m}}\,(k\,T)^{1/2}\,e^{-\frac{W_a - e\varphi}{k\,T}} \tag{2}$$

zu treten hat.

Gilt für die Gesamtheit der Elektrizitätsträger in dem Leiter nicht die klassische, sondern die Quantenstatistik, ist sie daher im Sinne der

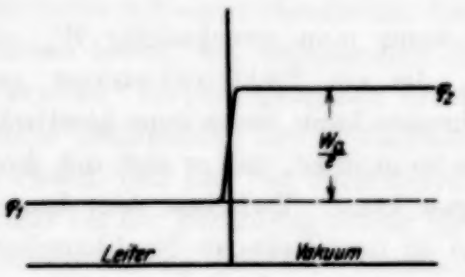


Fig. 1.

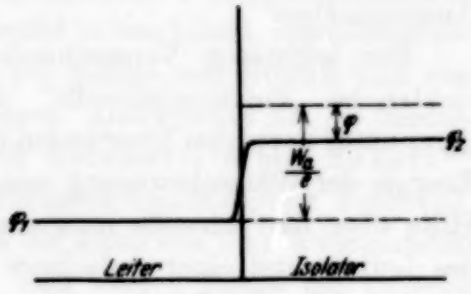


Fig. 2.

klassischen Statistik „entartet", was dann der Fall sein wird, wenn n genügend groß und m genügend klein ist, dann gilt, wie Sommerfeld* auf Grund der Fermischen Verteilungsformel zeigen konnte, an Stelle der Formel (1) die folgende

$$J = \frac{2\,\pi\,e\,m\,G}{h^3}\,(k\,T)^2\,e^{-\frac{W_a - W_i}{k\,T}}, \tag{3}$$

worin G das statistische Gewicht eines Quantenzustandes des Elektrizitätsträgers im Translationsphasenraum, h die Plancksche Konstante und W_i eine Abkürzung für die folgende Größe ist:

$$W_i = \frac{h^2}{2\,m}\left(\frac{3\,n}{4\,\pi\,G}\right)^{2/3}. \tag{3a}$$

* A. Sommerfeld, l. c.

W_i ist nichts anderes als die maximale kinetische Energie der Elektrizitätsträger beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, die von der äußeren Austrittsarbeit W_a in Abzug gebracht werden muß, um die Gesamtarbeit für die Entfernung desselben aus dem Innern in einen Punkte außerhalb der Oberfläche zu erhalten. W_i wird deshalb als „innere Austrittsarbeit" oder „inneres Potential" bezeichnet.

Erzeugt man wieder zwischen dem Leiter und einem idealen Isolator eine Potentialdifferenz φ, so erhält man für den elektrischen Strom vom Leiter in den Isolator die zu (2) analoge Formel

$$J = \frac{2\pi e m G}{h^3} (kT)^2 e^{-\frac{W_a - W_i - e\varphi}{kT}} \tag{4}$$

§ 3. Gleichgewichtsbedingungen zur Berechnung der Kontaktpotentiale. Nach den obigen Entwicklungen wird durch die Berührung zwischen einem Leiter, in dem nur eine Elektrizitätsträgerart beweglich ist, und einem idealen Isolator von dem ersteren auf den letzteren ständig Ladung übertragen, da J, welchen endlichen Wert φ auch immer hat, niemals gleich Null werden kann. Es tritt demnach in dem betrachteten idealen Falle ein elektrisches Gleichgewicht zwischen den beiden einander berührenden Körpern nicht ein.

Wir betrachten nun zwei verschiedene Leiter, in denen beiden nur eine, und zwar die gleiche Art von Elektrizitätsträgern beweglich sei. Wir nähern nun zwei ebene Flächen der beiden Leiter einer gedachten Ebene E, an der das Potential den Wert φ_0 gegen einen willkürlichen Nullpunkt, z. B. eine, das ganze System umgebende metallische Hülle, besitzen möge, bis zu einer so kleinen Distanz an, daß durch sie hindurch der Elektrizitätsaustausch im Vakuum ohne Hindernis vor sich gehen kann. Unmittelbar außerhalb der Oberfläche des Leiters 1 herrsche das Potential φ_1, unmittelbar außerhalb der Oberfläche von 2 das Potential φ_2. Dann entsendet der Leiter 1 durch E einen Strom, der sich aus den Formeln des vorigen Paragraphen berechnen läßt, wenn man darin an Stelle von φ den Wert $\varphi_1 - \varphi_0$ einsetzt. Wir deuten dies durch die Schreibweise $J_1(\varphi_1 - \varphi_0)$ an. Ebenso entsendet der Leiter 2 durch E einen Strom von der Stärke $J_2(\varphi_2 - \varphi_0)$.

Solange nun J_1 und J_2 voneinander verschieden sind, wird elektrische Ladung von einem Körper auf den anderen übertragen; hierdurch werden die Potentiale φ_1 und φ_2 geändert und damit auch wieder die Ströme. Man sieht leicht, daß die Potentialänderungen infolge der Änderungen der Ladung stets so erfolgen müssen, daß sie die Differenz zwischen J_1 und J_2 zu verkleinern suchen. Es tritt daher nach einer gewissen Zeit ein

elektrisches Gleichgewicht zwischen den beiden Leitern ein, das durch die Gleichung

$$J_1(\varphi_1 - \varphi_0) = J_2(\varphi_2 - \varphi_0) \tag{5}$$

charakterisiert ist.

In vielen Fällen erweist es sich, daß bei der Auflösung der Gleichung (5) das φ_0 herausfällt. Wegen der Willkürlichkeit des Nullpunkts des Potentials muß dann notwendigerweise aus (5) die Differenz $\varphi_1 - \varphi_2$ berechenbar, d. h. durch die in den Formeln für J auftretenden physikalischen Konstanten ausdrückbar sein. In diesem Falle stellt sich also durch die Berührung der beiden Körper zwischen je zwei Punkten ihrer Oberflächen eine Potentialdifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$ ein, *die von der Art des Kontaktes unabhängig ist.* Hatten die Körper vor der Berührung das Potential Null gegeneinander, dann

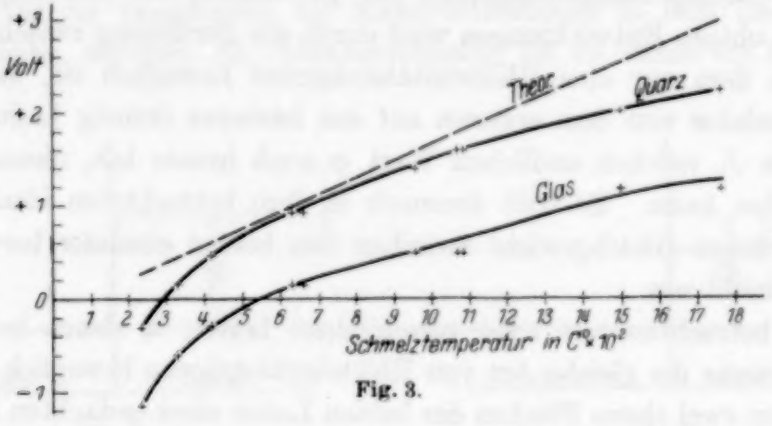


Fig. 3.

stellt sich nach der Berührung eine bestimmte Potentialdifferenz durch Hinüberfließen von wahrer Ladung von einem Körper auf den anderen ein, die im umgebenden Dielektrikum ein elektrisches Feld erzeugt. Da man dieses elektrische Feld messen kann, kann man auch die Potentialdifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$ experimentell bestimmen und mit der theoretischen Voraussage der Formel (5) vergleichen.

Für das Potential $\varphi_1 - \varphi_2$ zwischen je zwei, *der Oberfläche der beiden Leiter unmittelbar benachbarten Punkten im Außenraum* derselben hat Perucca* die zweckmäßige Bezeichnung „*Voltapotential erster Art*" vorgeschlagen. Es ist nicht zu verwechseln mit der Potentialdifferenz zwischen zwei *inneren Punkten* der beiden Leiter, das von dem hier betrachteten deshalb verschieden sein kann, da die in § 2 betrachtete hypothetische

* E. Perucca, Atti Congresso Como 1927 (V) S. 28; ZS. f. Phys. **51**, 271, 1928.

Doppelschicht bzw. Potentialschwelle mindestens zum Teil reell existieren kann*.

Fällt aus der Gleichung (5) die Größe φ_0 nicht heraus, dann ist die Potentialdifferenz $\varphi_1 - \varphi_0$ aus (5) nicht eindeutig bestimmbar, sie wird vielmehr von φ_0, also allgemein gesprochen von den Potentialverhältnissen in der dünnen Zwischenschicht zwischen den beiden Körpern, d. h. von der *Art des Kontaktes abhängen.* Auf die physikalischen Auswirkungen dieses Umstandes kommen wir weiter unten bei der Behandlung von Spezialfällen noch zurück.

Wir lassen jetzt die Bedingung, daß die betrachteten Leiter nur eine bewegliche Trägerart enthalten sollen, fallen und nehmen an, daß in jedem Leiter zwei Arten von Elektrizitätsträgern, positive und negative beweglich sein sollen. Der von einem Leiter ins Vakuum emittierte Strom setzt sich nun aus zwei Teilen zusammen, einem von der Emission der positiven Träger herrührenden Teil J^+ und einem von den negativen Trägern herrührenden Teil J^-.

Bringt man nun einen solchen Leiter mit einem idealen Isolator in Kontakt, dann wird ein elektrisches Gleichgewicht zwischen den beiden Körpern nur dann bestehen können, wenn der gesamte Strom vom Leiter in den Isolator verschwindet, wenn also die Gleichung

$$J = J^+(\varphi) + J^-(\varphi) = 0 \tag{6}$$

erfüllt ist. Durch Auflösung dieser Gleichung erhält man einen bestimmten Wert φ, der offenbar wieder das von der Art des Kontaktes unabhängige Voltapotential erster Art zwischen dem Leiter und dem Isolator darstellen wird, das sich von selbst bei der Berührung zwischen den beiden Körpern einstellt.

Stellen wir schließlich mit zwei Leitern der eben betrachteten Art das im zweiten Absatz dieses Paragraphen angedeutete Experiment an, dann wird offenbar als Gleichgewichtsbedingung an Stelle von (5) die Gleichung

$$J_1^+(\varphi_1 - \varphi_0) + J_1^-(\varphi_1 - \varphi_0) = J_2^+(\varphi_2 - \varphi_0) + J_2^-(\varphi_2 - \varphi_0) \tag{7}$$

zu setzen sein.

Auch hier kann es wiederum geschehen, daß bei der Auflösung dieser Gleichung die Größe φ_0 herausfällt und sich daher ein von der Art des

* J. Frenkel, Phil. Mag. **33**, 297, 1917; ZS. f. Phys. **51**, 232, 1928.

Kontaktes unabhängiges Voltapotential erster Art $\varphi_1 - \varphi_0$ zwischen den beiden Leitern berechnen läßt. Ist dies nicht der Fall, dann ist $\varphi_1 - \varphi_0$ von der Art des Kontaktes abhängig und aus der Gleichgewichtsbedingung (7) nicht eindeutig bestimmbar.

§ 4. Das Kontaktpotential zwischen einem Metall und einem Isolator. Als ersten Spezialfall behandeln wir das Problem der Bestimmung des Kontaktpotentials zwischen einem Metall und einem (nicht idealen) Isolator, etwa Glas. In der Theorie der metallischen Leitung wird gewöhnlich die Annahme gemacht, daß in den Metallen nur Elektrizitätsträger von einer Art, nämlich die freien Elektronen beweglich sein sollen. Tatsächlich wissen wir jedoch, daß Metalle, wenn auch sehr langsam, ineinander in merklichem Grade diffundieren, daß also zwischen ihnen nicht nur ein Austausch von Elektronen, sondern auch von Metallatomen stattfindet, die durch die Abgabe der „freien" Elektronen positiv ionisiert worden sind. Wegen der außerordentlich viel größeren Beweglichkeit der Elektronen gegenüber diesen Ionen kann man im allgemeinen sicherlich die metallische Leitung als reinen Elektroneneffekt theoretisch behandeln.

Anders ist es bei der Behandlung der Kontaktpotentiale zwischen Metallen und „Isolatoren". In der Tat ist es bekannt, daß die Stromleitung durch einen solchen Körper wie Glas, wie in einem Elektrolyten, durch Transport von positiven Metallionen erfolgt; kann man doch mittels Elektrolyse direkt Metalle durch Glas in beträchtlicher Menge hindurchbefördern. Auch kann man die Diffusion von Metallen in Glas oder Quarz leicht beobachten und messen. Offenbar löst sich ein Metall in einem Isolator der betrachteten Art ähnlich wie im Wasser bei der Berührung oberflächlich auf, wobei es also zu einem Überfließen von positiven Metallionen und negativen Elektronen vom Metall in den Isolator in merklichem Grade kommen muß.

Wir nennen die, sicherlich positive, Arbeit, die man leisten muß, um ein Elektron aus dem Innern des Metalls in das Innere des Isolators zu bringen, W_a und die analoge Größe für das Metallion W_a', das innere Potential des Elektrons W_i und bezeichnen die Massen dieser beiden Elektrizitätsträger mit m' und m, mit e die positive Elementarladung; wir nehmen schließlich mit Sommerfeld an, daß jedes Metallatom ein freies Elektron abgespalten hat, so daß beide Arten von Elektrizitätsträgern die gleiche Ladung e (bzw. $-e$) tragen und in gleicher Zahl vorhanden sind. Da für die Elektronen die Fermische und für die Ionen die

Boltzmannsche Statistik gilt, ist gemäß (2) und (4) der Emissionsstrom, den das Metall in den Isolator entsendet gleich

$$J = -\frac{2\pi e m G}{h^3}(kT)^2 e^{-\frac{W_a - W_i + e\varphi}{kT}} + \frac{en}{\sqrt{2\pi m'}}(kT)^{1/2} e^{-\frac{W_a' - e\varphi}{kT}}, \quad (8)$$

worin φ das Potential zwischen Metall und Isolator bedeutet. Den entsprechenden Strom vom Isolator gegen das Metall können wir wegen der außerordentlich viel kleineren Teilchenzahl im Isolator gegenüber dem Metall vernachlässigen.

Nach der Gleichgewichtsbedingung (6) muß der Ausdruck (7) verschwinden. Aus dieser Bedingung berechnet man für das Kontaktpotential zwischen Metall und Isolator den folgenden Wert:

$$\varphi = \frac{W_a' - W_a + W_i}{2e} + \frac{kT}{4e}(3\log T - 2\log n) + C, \quad (9)$$

worin C eine universelle Konstante ist.

Aus der Formel (9) liest man ab, daß sich Metalle, deren „Löslichkeit" in dem Isolator gering ist, d. h. bei denen W_a' sehr groß ist, positiv gegen den Isolator aufladen, umgekehrt Metalle, deren Löslichkeit in dem Isolator groß ist, bei denen daher W_a' klein ist, negativ. Tatsächlich hat zuerst Coehn* mit seinen Mitarbeitern dieses Verhalten der Kontaktpotentiale von Metallen gegenüber verschiedenen Isolatoren wie Quarz, Glas und Diamant festgestellt; die von ihm gegebene Erklärung stimmt auch qualitativ mit der hier dargestellten Theorie überein. Die in der ersten Mitteilung dieser Reihe enthaltenen Beobachtungen von Polednik** haben die Resultate von Coehn im wesentlichen bestätigt und darüber hinaus gezeigt, daß die gemessenen Kontaktpotentiale verschiedener Metalle gegen Glas und Quarz mit der Schmelztemperatur dieser Metalle in eindeutigem, funktionalen Zusammenhang stehen, indem sie mit der Schmelztemperatur regelmäßig monoton ansteigen.

Daß auch diese letztere Gesetzmäßigkeit aus unserer Formel (9) erfließt, kann man durch die folgende Überlegung einsehen. Bei jeder Temperatur existiert sowohl für die positiven Metallionen als auch für die Elektronen eine gewisse Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit vom Metall-

---

* A. Coehn u. A. Lotz, ZS. f. Phys. **5**, 242, 1921; A. Coehn u. A. Curs, ebenda **29**, 186, 1924.

** F. Polednick, ebenda **66**, 619, 1930.

innern ins umgebende Vakuum, die gemäß den Formeln (1) und (3) durch die Ausdrücke

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi m}}(kT)^{1/2}\, e^{-\frac{W_a'^0}{kT}} \tag{10}$$

bzw.

$$\frac{2\pi m' G}{n h^3}(kT)^2\, e^{-\frac{W_a^0 - W_i}{kT}} \tag{10a}$$

dargestellt wird, worin W_a^0 und $W_a'^0$ die äußeren Austrittsarbeiten für die Elektronen bzw. die Ionen aus dem Metall ins Vakuum bedeuten. Wie wir später noch zeigen werden, unterscheiden sich die Größen W_a^0 und $W_a'^0$ von den oben eingeführten Größen W_a und W_a' um gewisse Konstanten, die von der Natur des Metalls unabhängig sind.

Wir machen nun die plausible Annahme, daß der Schmelzpunkt, d. h. der Eintritt der völligen Auflösung des festen Verbandes von Ionen und Elektronen im Kristallgitter des Metalls durch die Gleichheit der Übergangswahrscheinlichkeiten für diese beiden Gitterbausteine aus dem Metallinnern ins Vakuum bestimmt sein möge. Demnach sollen die Ausdrücke (10) und (10a) für $T = \tau$ einander gleich sein, wenn man mit τ die Schmelztemperatur bezeichnet. Dies liefert die Beziehung

$$W_a' - W_a + W_i = W_a'^0 - W_a^0 + W_i + \text{Const} = -\frac{k\tau}{2}(3\log\tau - 2\log n) + \text{Const}, \tag{11}$$

woraus sich durch Einsetzen in (9) für φ der Ausdruck

$$\varphi = \frac{k\log n}{2e}(\tau - T) - \frac{3k}{4e}\tau\log\tau + \frac{3kT}{4e}\log T + \text{Const} \tag{12}$$

ergibt, der die Abhängigkeit des Kontaktpotentials verschiedener Metalle gegen einen und denselben Isolator in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur der betreffenden Metalle darstellt.

Hält man T konstant, mißt man also alle Potentiale bei derselben Temperatur, dann sind für die Abhängigkeit des φ von τ nur die beiden ersten Terme in (12) maßgebend. Da die Größe $\log n$ (n Anzahl der Atome in der Volumeneinheit des Metalls) von Metall zu Metall nur sehr wenig variiert, erscheint φ als Funktion von τ allein und zwar nimmt φ mit τ monoton zu, wie es die Beobachtungen von Polednik tatsächlich ergeben haben.

Zwecks genauer Vergleichung von Experiment und Theorie wurden für die zehn von Polednik untersuchten Metalle durch Einsetzen der

bekannten Werte von n und τ für diese Metalle die ersten zwei Terme von (12) berechnet. Die Resultate dieser Berechnung bringt die folgende Tabelle 1, die in der vierten Spalte die so bis auf eine additive Konstante berechneten φ in Volt und in der fünften und sechsten Spalte die von Polednik beobachteten Werte der Kontaktpotentiale gegen Quarz und Glas enthält, die ebenfalls nur bis auf eine gemeinsame additive Konstante bestimmt sind.

Tabelle 1.

Metall	$n/6 \cdot 10^{23}$	τ °C	φ (ber.) Volt	φ (beob.) Quarz Volt	φ (beob.) Glas Volt
Platin	0,110	1760	2,97	2,22	1,15
Eisen	0,141	1500	2,53	1.99	1,15
Kupfer . . .	0,140	1084	1,80	1,60	0,58
Gold	0,098	1064	1,75	1,60	0,58
Silber	0,098	961	1,57	1,42	0,58
Aluminium . .	0,100	660	1,04	0,93	0,14
Magnesium . .	0,071	630	0,98	0,93	0,14
Zink	0,109	419	0,61	0,45	— 0,29
Blei	0,055	327	0,44	0,16	— 0,60
Zinn	0,061	232	0,27	— 0,30	— 1,14

Man sieht, daß die theoretische Kurve fast geradlinig verläuft und in ihrer Steigung mit der mittleren Steigung der beobachteten Kurven gut übereinstimmt. Für die hohen und die tiefen Schmelzpunkte weicht die beobachtete von der theoretischen Kurve systematisch ab. Der Grund für die erste Abweichung ist leicht einzusehen. Nach (11) müßte nämlich für unendlich hohe Schmelztemperatur der Wert von φ unendlich groß sein, was offenbar wegen der endlichen Isolationsfähigkeit des Isolators nicht möglich ist; die wahre Potentialkurve muß also für große τ sicherlich von der theoretischen systematisch nach kleineren Werten von φ abweichen. Der Grund für die Abweichung bei niedrigen τ kann entweder in einer Unzulänglichkeit der Theorie oder auch in Verunreinigungen der leicht schmelzbaren Metalle gelegen sein. Die beobachtete Parallelität der beiden experimentellen Kurven für Glas und Quarz entspricht ebenfalls der theoretischen Voraussage, da ja nach (12) die Werte von φ gegen verschiedene Isolatoren sich voneinander nur um eine additive Konstante unterscheiden sollen.

§ 5. Kontaktpotentiale zwischen zwei Metallen. Wir gehen nun an die Besprechung eines zweiten Spezialfalles, des Kontaktpotentials bei der Berührung zweier verschiedener Metalle, gewöhnlich als *Voltapotential* im engeren Sinne bezeichnet. Die gebräuchlichen Theorien des Voltapotentials

gehen von vornherein von der Annahme aus, daß es durch einen reinen Elektroneneffekt zustande kommt, d. h. durch einen bloßen Austausch von Elektronen zwischen den beiden Leitern, in denen die positiven Ladungsträger als unbeweglich angesehen werden. Zur Ableitung der Formel für das Voltapotential aus unseren allgemeinen Ansätzen haben wir unter dieser Voraussetzung die Gleichung (5) zu verwenden.

Setzt man die Gültigkeit der Boltzmannschen Statistik voraus, d. h. der Formel (2) für J, dann nimmt die Gleichung (5) die Gestalt

$$n_1 e^{-\frac{W_{a_1} + e(\varphi_1 - \varphi_0)}{kT}} = n_2 e^{-\frac{W_{a_2} + e(\varphi_2 - \varphi_0)}{kT}}$$

an. Da hieraus die Größe φ_0 herausfällt, erhält man durch Auflösung für die Voltapotentialdifferenz den Ausdruck

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{W_{a_2} - W_{a_1}}{e} + \frac{kT}{e} \log \frac{n_1}{n_2}, \tag{13}$$

der mit der bekannten Richardsonschen Formel identisch ist. Der Zähler des ersten Gliedes ist gleich der Differenz der glühelektrischen (Richardsonschen) Konstanten bzw. der lichtelektrischen Ablösungsarbeiten, die sich aus der langwelligen Grenze der lichtelektrischen Wirkung berechnen lassen. Das zweite Glied, das eine Art Nernstsches Diffusionspotential darstellt, ist bei normaler Temperatur von der Größenordnung von einigen hundertel Volt und im allgemeinen gegen das erste Glied, das von der Größenordnung von einigen zehntel Volt bis Volt ist, zu vernachlässigen.

Nimmt man mit Frenkel an, daß die äußeren Austrittsarbeiten W_{a_1} und W_{a_2} rein elektrischen Ursprungs sind und durch Potentialschwellen von der Größe $-W_{a_1}/e$ und $-W_{a_2}/e$ an der Oberfläche der Metalle dargestellt werden, dann besteht zwischen je zwei *inneren* Punkten der beiden Metalle die kleine Potentialdifferenz

$$\Phi_1 - \Phi_2 = \left(\varphi_1 + \frac{W_{a_1}}{e}\right) - \left(\varphi_2 + \frac{W_{a_2}}{e}\right) = \frac{kT}{e} \log \frac{n_1}{n_2}; \tag{14}$$

die, da sie temperaturabhängig ist, für den Peltiereffekt verantwortlich ist.

Die korrekte Verwendung der Fermischen Statistik nach Sommerfeld bedingt an Stelle der Formel (2) die Verwendung der Formel (4), wodurch die Gleichung (5) die Gestalt

$$e^{-\frac{W_{a_1} - W_{i_1} + e(\varphi_1 - \varphi_0)}{kT}} = e^{-\frac{W_{a_2} - W_{i_2} + e(\varphi_2 - \varphi_0)}{kT}}$$

annimmt. Auch hieraus fällt wiederum die Größe φ_0 heraus und man erhält für das Voltapotential den von Eckart hergeleiteten Ausdruck

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{(W_{a_2} - W_{i_2}) - (W_{a_1} - W_{i_1})}{e}. \tag{15}$$

Da in der Sommerfeldschen Theorie die Differenz zwischen äußerer und innerer Austrittsarbeit des Elektrons dieselbe Rolle spielt, wie in der klassischen Theorie die äußere Austrittsarbeit, ergibt sich das Voltapotential wiederum aus der Differenz der glühelektrischen bzw. der lichtelektrischen Austrittsarbeiten, und zwar von der Temperatur unabhängig in der ersten Näherung, für die die Theorie durchgeführt ist (vollständige Entartung).

Deutet man auch hier die äußeren Austrittsarbeiten als Potentialschwellen, dann folgt für die innere Potentialdifferenz der Ausdruck

$$\Phi_1 - \Phi_2 = \left(\varphi_1 + \frac{W_{a_1}}{e}\right) - \left(\varphi_2 + \frac{W_{a_2}}{e}\right) = \frac{W_{i_1} - W_{i_2}}{e}. \tag{16}$$

Sie ist also im Gegensatz zu der klassischen Theorie von der Größenordnung von Volt und in erster Näherung von der Temperatur unabhängig. Der Peltiereffekt ergibt sich nach dieser Theorie erst als Effekt zweiter Ordnung*.

Die oben gegebene Ableitung geht, wie in § 3 ausgeführt wurde, von der Voraussetzung aus, daß bei der Herstellung des „Kontaktes" zwischen den beiden Metallen ein sehr enger Zwischenraum leer bleibt, so daß sich die durch den Elektronenaustauschvorgang geschaffene Potentialdifferenz zwischen den beiden Oberflächen nicht ausgleichen kann. Die Herstellung des vollkommenen Kontaktes würde den „Voltaeffekt erster Art" vernichten, wenn nicht gleichzeitig die äußeren Austrittsarbeiten oder die Potentialschwellen in der Oberfläche der beiden Metalle unwirksam würden. Auf die Notwendigkeit der Existenz dieser letzteren Erscheinung zur Erklärung des ungehinderten Stromdurchtritts durch einen metallischen Kontakt hat zuerst Eckart** hingewiesen. Die Erklärung für die Erscheinung selbst liefert die Wellenmechanik, nach der einem Elektron die Überspringung eines sehr schmalen „Potentialberges" an der Kontaktstelle durch die Wirkung des außerordentlich großen, von der Potentialdifferenz (16) herrührenden Feldes in der Nachbarschaft der Kontaktstelle ermöglicht wird.

Für den Fall des direkten Kontaktes haben wir also in der Gleichung (5) statt der Ausdrücke J die analogen Ausdrücke einzusetzen, in denen

---

* E. Perucca u. G. Wataghin, Cim. 7, 1, 1930, Nr. 9.
** C. Eckart, l. c.

W_a unterdrückt ist. Die Differenz der *inneren* Potentiale ergibt sich demnach durch Streichung von W_{a_1} und W_{a_2} auf der rechten Seite von (15), was wiederum zu dem Ausdruck (16) zurückführt. Umgekehrt kann man jetzt wieder für die Voltapotentialdifferenzen im Außenraum die Formel (15) herleiten, die demnach, wie man sieht, von der Art des Kontaktes der beiden Metalle völlig unabhängig ist. Da nach dem Obigen bei direktem metallischen Kontakt das Voltapotential im Außenraum auf indirektem Wege zustande kommt, hat Perucca hierfür die Bezeichnung „Voltapotential zweiter Art" vorgeschlagen*.

Die experimentelle Bestätigung der Formel (13) bzw. (15) ist bisher trotz zahlreicher und sehr sorgfältig ausgeführter Versuche** in einwandfreier Weise nicht gelungen, da es sich bei allen diesen Versuchen herausgestellt hat, daß reproduzierbare Werte für die Voltapotentialdifferenzen von Metallen nicht zu erzielen sind; die erhaltenen Werte hängen von der Vorbehandlung der Metalle (Oberflächenreinigung, Glühen usw.) ab und ändern sich meistens mit der Zeit in unübersichtlicher Weise. Für dieses Verhalten werden meist oberflächliche Gas- oder Flüssigkeitsschichten an den Metallen oder Spuren von Fremdmetallen verantwortlich gemacht. Obzwar der Einfluß dieser Oberflächenschichten auf die Größe der Kontaktpotentiale keineswegs in Abrede gestellt werden soll***, erscheint es doch wenig plausibel, daß die Adsorption so geringer Spuren von Gas als in den zitierten Versuchen wirksam gewesen sein können, einen so außerordentlich starken Einfluß auf die Größe der Voltapotentiale haben könnte. Überdies hat Deaglio**** in einer sehr sorgfältigen Untersuchung nachgewiesen, daß das wahre Voltapotential zwischen zwei Metallen (im Gegensatz zu dem sogenannten „Säuleneffekt") sich mit dem Gasdruck so gut wie gar nicht verändert. Im selben Sinne sprechen die Versuche von Coehn†, Perucca†† und Polednik, die gezeigt haben, daß man die Kontaktpotentiale zwischen Metallen und Isolatoren unter entsprechenden Versuchsbedingungen völlig reproduzierbar messen kann.

---

* E. Perucca, Atti Congresso Volta Como 1927.

** R. Vieweg, Ann. d. Phys. **74**, 146, 1923; G. Mönch, ZS. f. Phys. **47**, 522, 1928; **65**, 233, 1930; I. Langmuir u. W. Kingdon, Phys. Rev. **34**, 129, 1929; E. Patai, ZS. f. Phys. **59**, 697, 1930; M. Forro u. E. Patai, ZS. f. Phys. **63**, 444, 1930; H. Küsters, ZS. f. Phys. **66**, 807, 1930.

*** E. Perucca, Cim. **23**, 3, 1921.

**** R. Deaglio, ZS. f. Phys. **51**, 279, 1928.

† A. Coehn u. A. Lotz, l. c.; A. Coehn u. A. Curs, l. c.

†† E. Perucca, Cim. **21**, 275, 1921; **22**, 55, 1921.

Gemäß den Entwicklungen des vorigen Paragraphen liegt es nahe, die Erklärung für das geschilderte Verhalten der Voltapotentiale darin zu suchen, daß sie in Wirklichkeit nicht, wie wir es oben angenommen haben, reine Elektroneneffekte sind, sondern durch die Zusammenwirkung von Elektronen- und Ionenbewegung zustande kommen. In der Tat beweist, wie wir schon oben ausgeführt haben, die gegenseitige Diffusion von Metallen ineinander, daß beim Kontakt nicht nur ein Austausch von Elektronen, sondern auch von Metallionen erfolgen muß. Versuchen wir auf dieser Grundlage die Größe des Voltapotentials zu berechnen, dann müssen wir an die Stelle der Gleichung (5) die Gleichgewichtsbedingung (7) setzen und darin für die Größen J_1^+ und J_2^+ die aus der klassischen Statistik folgenden Ausdrücke (2) und für die Größen J_1^- und J_2^- die aus der Fermistatistik folgenden Ausdrücke (4) einsetzen. Dies liefert mit denselben Bezeichnungen, wie in § 4 die Beziehung

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi m'}}(kT)^{1/2}\, e^{-\frac{e\varphi_0}{kT}}\left\{n_1 \cdot e^{-\frac{W'_{a_1}-e\varphi_1}{kT}} - n_2\, e^{-\frac{W_{a_2}-e\varphi_2}{kT}}\right\}$$

$$= \frac{2\pi m G}{h^3}(kT)^2 e^{\frac{e\varphi_0}{kT}}\left\{e^{-\frac{W_{a_1}-W_{i_1}+e\varphi_1}{kT}} - e^{-\frac{W_{a_2}-W_{i_2}+e\varphi_2}{kT}}\right\}. \quad (17)$$

Aus dieser Gleichung fällt, wie man sieht, nicht mehr, wie oben, φ_0 heraus. Eine Unabhängigkeit des Voltapotentials von φ_0 könnte nur dann bestehen, wenn die in den geschlungenen Klammern stehenden Ausdrücke auf beiden Seiten der Gleichung (17) gleichzeitig verschwinden würden. Da dies im allgemeinen sicherlich nicht der Fall sein wird, hängt nach den Ausführungen von § 3 die Größe des Kontaktpotentials von dem Potentialverlauf in der Kontaktzone und daher indirekt davon ab, nach welchem Gesetz in der praktisch jedenfalls realisierten kontinuierlichen Übergangszone die beiden Metalle ineinander übergehen. Das Voltapotential wird sich also zeitlich nach Maßgabe der gegenseitigen Diffusion der beiden Metalle ineinander ändern und die Geschwindigkeit dieser Änderung wird durch alle Maßnahmen, die die Geschwindigkeit der Diffusion zu verändern imstande sind (also insbesondere Temperaturänderungen durch Glühen der Metalle) beinflußt werden, wie es die Versuche lehren. Ferner wird das Gesetz der Voltaschen Spannungsreihe im allgemeinen nicht erfüllt sein, das Voltapotential zwischen zwei Metallen daher von der Art der metallischen Verbindung zwischen den Endgliedern abhängen. Um zu reproduzierbaren Werten für das Voltapotential zu gelangen, die sich direkt mit den glühelektrischen oder lichtelektrischen Ablösungsarbeiten

vergleichen lassen, müßte man die Diffusion der Metallionen vollkommen unmöglich machen, also statt bei sehr hohen Temperaturen, wie bisher, die Metalle bei sehr tiefen Temperaturen miteinander in Verbindung bringen.

§ 6. Kontaktpotentiale zwischen zwei Leitern zweiter Klasse mit nur einer beweglichen Ionenart. In den beiden vorhergehenden Paragraphen hatten wir uns ausschließlich mit Leitern erster Klasse beschäftigt. Wir gehen nun zu der Betrachtung von Leitern zweiter Klasse über und wollen der Einfachheit halber zunächst nur solche Leiter (feste oder flüssige) betrachten, in denen aus irgendeinem Grunde bloß eine Art von Ionen, sagen wir die Kationen, beweglich sein sollen. Bringt man zwei solche Leiter 1 und 2 zum Kontakt, in denen beiden das gleiche Kation allein beweglich ist, dann ergibt, da hier sicherlich die klassische Statistik gilt, die Gleichgewichtsbedingung (5) in Verbindung mit (2) für das Kontaktpotential die Gleichung (13), jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen von e, also

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{W_{a_1} - W_{a_2}}{e} + \frac{kT}{e} \log \frac{n_2}{n_1}. \tag{18}$$

Ein einfaches Beispiel für die Anwendung dieser Formel bietet die Verbindung zweier Lösungen mit den H-Ionenkonzentrationen n_1 und n_2 zu einem Flüssigkeitselement. Da in diesem Falle wegen der sehr viel größeren Beweglichkeit der H-Ionen gegenüber den anderen Ionen die letzteren als praktisch unbeweglich angesehen werden können und da ferner die Ablösungsarbeiten W_{a_1} und W_{a_2} hier verschwinden, gilt für die elektromototische Kraft dieses Elements die Nernstsche Formel

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{kT}{e} \log \frac{n_2}{n_1}, \tag{19}$$

die in der Elektrochemie sehr vielfach zur Bestimmung von H-Ionenkonzentrationen aus Potentialmessungen verwendet wird.

Als zweites Beispiel betrachten wir die bei der Berührung zweier „Isolatoren" entstehende Kontaktpotentialdifferenz, die, wie wohl heute einwandfrei feststeht, die alleinige Ursache für die Entstehung der Reibungselektrizität darstellt*. Wir sehen als einen Isolator einen Leiter zweiter Klasse an, in dem sich in den interatomaren oder intermolekularen Zwischenräumen oder auch vielleicht bloß in den Zwischenräumen zwischen den

* Über die Beziehung zwischen Voltaeffekt erster Art zwischen zwei Isolatoren und der Reibungselektrizität (Triboelektrizität), vgl. die in der Fußnote * auf S. 736 zitierten zusammenfassenden Darstellungen, ferner insbesondere E. Perucca, ZS. f. Phys. **51**, 268, 1928.

einzelnen Kristalliten sehr wenige, positiv geladene Metallionen, die in dem Isolator, wie in einer Flüssigkeit „gelöst" sind, frei bewegen können. Es gilt dann für das Kontaktpotential zwischen ihnen die Formel (18), worin das zweite Glied gegen das erste vernachlässigt werden kann, wenn n_1 und n_2 von der gleichen Größenordnung sind.

Die äußere Austrittsarbeit W_a ist offenbar jene Arbeit, die man aufwenden muß, um das Ion, das wir uns als Kugel vom Radius r und der Ladung e vorstellen wollen, aus dem Innern des Isolators ins Vakuum zu befördern. Nach dem bei der Berechnung der Hydratationsarbeit bewährten Vorgang von Born* sehen wir den Isolator als ein homogenes Dielektrikum von der Dielektrizitätskonstante ε an und setzen W_a gleich der Differenz der elektrostatischen Energien des Ions in einem Dielektrikum mit der DEK 1 (Vakuum) und in einem Dielektrikum mit der DEK ε (Isolator). Das ergibt

$$W_a = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \tag{20}$$

Mit Benutzung von (20) folgt aus (18) bei Vernachlässigung des zweiten Gliedes die folgende Formel für das „Voltapotential erster Art" zwischen zwei Isolatoren mit den DEK ε_1 und ε_2

$$\varphi_1 - \varphi_2 = C\left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1}\right), \tag{21}$$

worin die Konstante C die Bedeutung

$$C = \frac{e}{2r} \tag{21a}$$

hat.

Bei gegebenem C ist also dieses Voltapotential durch die DEK der beiden Isolatoren eindeutig gegeben. Da sich die Potentialdifferenzen zwischen je zwei Körpern, wie man sieht, als Differenzen aus zwei Termen, von denen jeder nur von den Eigenschaften eines Körpers abhängt, darstellen lassen, erfüllen die Voltapotentiale zwischen Isolatoren das Gesetz der Voltaschen Spannungsreihe, das bereits Volta selbst für den triboelektrischen Effekt postuliert hatte. Da es sicherlich nicht berechtigt ist, die unmittelbare Umgebung des Ions als homogenes Dielektrikum anzusetzen, wird der Formel (21a) für die Konstante C nur eine größenordnungsmäßige Bedeutung zukommen, indem e als eine Zahl von der Größenordnung des elektrischen Elementarquantums und r als Zahl von

* M. Born, ZS. f. Phys. **1**, 45, 1920.

der Größenordnung der Ionenradien bzw. der halben Molekülabstände in den festen Körpern anzusetzen ist.

Bekanntlich hat Coehn* zum erstenmal auf experimenteller Grundlage die Regel ausgesprochen, daß bei der Berührung zweier Isolatoren mit verschiedenen DEK eine Potentialdifferenz zwischen ihnen entsteht, derart, daß der Körper mit der höheren DEK sich positiv gegen den mit der niedrigen DEK auflädt. Das Gesetz (21) genügt dieser Forderung, wie man sieht, da alle darin vorkommenden Größen wesentlich positiv sind. Die quantitative Formulierung seines Gesetzes durch Coehn weicht jedoch von der obigen ab. Da er fand, daß bei elektroosmotischen Steighöhenmessungen verschiedener nichtleitender Flüssigkeiten in Kapillaren aus Glas, Quarz und Diamant die durch diese Steighöhen meßbaren elektroosmotischen Drucke den Differenzen der DEK zwischen Flüssigkeit und Rohrwand proportional sind**, schließt er, daß das Gesetz die folgende Gestalt haben müsse:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = C\,(\varepsilon_1 - \varepsilon_2), \tag{22}$$

worin C eine universelle Konstante sein soll.

Bei genauerer Diskussion dieser Versuche muß man, wie schon Smoluchowski*** bemerkt hat, berücksichtigen, daß bei gegebener, an die Kapillare angelegter Spannung und gegebener Kapillare der elektroosmotische Druck p der Potentialdifferenz zwischen Flüssigkeit (Index 2) und Kapillarenwand (Index 1) *und* der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit proportional sein muß, also bei Benutzung der Formel (21) in seiner Abhängigkeit von ε_1 und ε_2 durch die folgende Formel dargestellt wird:

$$p = C\,(\varphi_1 - \varphi_2)\,\varepsilon_2 = C'\left(\frac{1}{\varepsilon_2} - \frac{1}{\varepsilon_1}\right)\varepsilon_2 = C''\,(\varepsilon_1 - \varepsilon_2), \tag{23}$$

worin C'' eine nur von der Kapillare abhängige Konstante ist. p erweist sich also bei Benutzung unseres Gesetzes (21), in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Coehn, bei gegebener Kapillare als proportional zu der Differenz der DEK von Flüssigkeit und Kapillare, womit bewiesen ist, daß die durch (21) ausgedrückte Formulierung des Coehnschen Gesetzes die richtige ist, und nicht die von Coehn gegebene Formulierung (22)

Auf Grund der obigen Überlegungen können wir nun auch noch den Beweis der in § 4 vorweggenommenen Behauptung erbringen, daß sich

---

* A. Coehn, Ann. d. Phys. **64**, 217, 1898; A. Coehn u. A. Lotz, ZS. f. Phys. **5**, 242, 1921.

** A. Coehn u. U. Raydt, Ann. d. Phys. **30**, 777, 1909.

*** M. v. Smoluchowski, Graetz, Handb. d. Elektr., Bd. II, S. 403, 1914.

die äußere Austrittsarbeit eines Elektrizitätsträgers aus einem Metall ins Vakuum W_a^0 von der Austrittsarbeit gegen irgendeinen Isolator W_a nur um eine Konstante unterscheidet, die vom Metall unabhängig ist. In der Tat ist offenbar die Differenz $W_a^0 - W_a$ gleich dem Ausdruck (20). Die Kontaktpotentiale eines und desselben Metalls gegen zwei Isolatoren A und B, φ_A bzw. φ_B müssen sich daher voneinander um das Voltapotential erster Art zwischen B und A: φ_{BA} unterscheiden:

$$\varphi_A - \varphi_B = \varphi_{BA}. \tag{24}$$

Daß diese Relation wirklich erfüllt ist, geht aus den Versuchen von Richards* hervor, der die beim Zusammenpressen genau eben geschliffener Platten aus verschiedenen Materialien auftretenden elektrischen Ladungen gemessen hat. Die Tabelle 2 enthält in den beiden ersten Spalten die Materialien der beiden Platten, in der dritten und vierten Spalte deren DEK, in der fünften Spalte die gemessene Ladungsdichte Q, die der Kontaktpotentialdifferenz proportional ist. In der sechsten Spalte sind die aus den Potentialen von Stahl gegen die vier Isolatoren nach Formel (24) berechneten Potentiale der Isolatoren gegeneinander eingetragen, die, wie man sieht, mit den gemessenen sehr gut übereinstimmen. In der siebenten Spalte schließlich sind die nach der Formel (21) aus den DEK berechneten Kontaktpotentiale der Isolatorenkombinationen eingetragen, wobei für C derjenige Wert benutzt wurde, der die Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Werten zu einem Minimum macht. Man sieht, daß auch hier die Übereinstimmung befriedigend ist und für die Gültigkeit unseres Gesetzes spricht.

Tabelle 2.

Platte 1	Platte 2	ε_1	ε_2	Q (beob.)	Q (ber.) aus (24)	Q (ber.) aus (21)
Crownglas .	Stahl . . .	6,7		+ 15,8		
Flintglas . .	Stahl . . .	7,8		+ 20,9		
Quarz . . .	Stahl . . .	4,6		+ 7,1		
Flußspat . .	Stahl . . .	6,9		+ 16,0		
Flußspat . .	Quarz . . .	6,9	4,6	+ 9,3	+ 8,9	+ 12,2
Crownglas .	Flintglas . .	6,7	7,8	— 5,1	— 5,1	— 3,6
Crownglas .	Quarz . . .	6,7	4,6	+ 8,2	+ 8,7	+ 11,6
Quarz . . .	Flintglas . .	4,6	7,8	— 16,2	— 13,8	— 15,2

Aus den in § 4 wiedergegebenen Versuchen von Polednik folgt ferner ebenfalls in Übereinstimmung mit Formel (24), daß die Potentialdifferenzen der zehn untersuchten Metalle gegen Quarz sich von denen gegen Glas

* H. F. Richards, Phys. Rev. **22**, 122, 1923.

um eine Konstante unterscheiden, deren Wert sich zu + 0,9 Volt berechnet. Dies soll also nach (24) gleichzeitig die Kontaktpotentialdifferenz von Glas gegen Quarz sein. Aus der Formel (21) bzw. (21a) berechnet man andererseits, wenn man für e das Elementarquantum und für r den Wert 10^{-8} cm einsetzt und für die DEK die Werte 3,8 (Quarz) und 6,7 (Glas): $\varphi = +0{,}82$ Volt, was mit dem gemessenen Wert sowohl den Vorzeichen als auch dem Betrage nach befriedigend übereinstimmt.

§ 7. Kontaktpotentiale zwischen zwei Leitern zweiter Klasse mit zwei beweglichen Ionenarten. Wir gehen jetzt zu einem allgemeineren Fall über, indem wir annehmen, daß die beiden zum Kontakt gebrachten Leiter zweiter Klasse aus den gleichen beiden Ionensorten zusammengesetzt seien, die beide beweglich sind und daher zum Austausch von Ladung zwischen den Körpern in gleicher Weise beitragen. Wir bezeichnen alle Größen, die sich auf die Kationen beziehen, mit dem Index + und die, die sich auf die Anionen beziehen, mit dem Index —, und nehmen der Einfachheit halber an, daß beide die gleiche Wertigkeit Eins besitzen. Aus bekannten Überlegungen folgt dann, daß die Bedingungen

$$n_1^+ = n_1^- = n_1 \quad \text{und} \quad n_2^+ = n_2^- = n_2$$

stets fast genau erfüllt sein müssen.

Mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung (7) in Verbindung mit der Formel (2) erhält man in Analogie zu der für Leiter erster Klasse gültigen Formel (17) die folgende Beziehung:

$$\frac{1}{\sqrt{m^+}}\, e^{-\frac{e\varphi_0}{kT}} \left\{ n_1 e^{-\frac{W_{a_1}^+ - e\varphi_1}{kT}} - n_2 e^{-\frac{W_{a_2}^+ - e\varphi_2}{kT}} \right\}$$
$$= \frac{1}{\sqrt{m^-}}\, e^{+\frac{e\varphi_0}{kT}} \left\{ n_1 e^{-\frac{W_{a_1}^- + e\varphi_1}{kT}} - n_2 e^{-\frac{W_{a_2}^- + e\varphi_2}{kT}} \right\}. \qquad (25)$$

Diese Gleichung kann, ebenso wie die Gleichung (17), im allgemeinen nicht für jedes φ_0 erfüllt sein, sondern nur dann, wenn die Ausdrücke in den geschlungenen Klammern einzeln verschwinden. Diese Forderung führt zu der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{W_{a_2}^+ - W_{a_1}^+ - e(\varphi_2 - \varphi_1)}{kT}} = e^{-\frac{W_{a_2}^- - W_{a_1}^- + e(\varphi_2 - \varphi_1)}{kT}}. \qquad (26)$$

Eliminiert man aus den beiden Gleichungen (26) die Größe $(\varphi_2 - \varphi_1)$, dann erhält man die Relation

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{A}{kT}}, \qquad (27)$$

worin A den folgenden Ausdruck bedeutet:

$$A = \frac{(W_{a_1}^{+} - W_{a_2}^{+}) + (W_{a_1}^{-} - W_{a_2}^{-})}{2}. \tag{28}$$

Das Gleichgewicht zwischen den beiden Körpern kann also nur dann realisiert sein, wenn die Ionenkonzentrationen an ihnen der Bedingung (27) gehorchen, welche die für einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand charakteristische Gestalt besitzt und im übrigen auch direkt aus der statistischen Mechanik abgeleitet werden kann. NA ist offenbar die pro Mol Substanz beim Übergang vom Zustand 1 in den Zustand 2 zu leistende Arbeit, die sich durch die äußeren Ablösungsarbeiten W_a in der Form (28) ausdrückt.

Für das Kontaktpotential zwischen den beiden Körpern folgt aus (26) weiterhin

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{(W_{a_1}^{+} - W_{a_2}^{+}) - (W_{a_1}^{-} - W_{a_2}^{-})}{2\,e}. \tag{29}$$

Der einfachste, dem obigen Schema entsprechende Spezialfall ist bei der Berührung verschieden konzentrierter Lösungen eines Elektrolyten in *demselben* Lösungsmittel gegeben. Da hier sämtliche W_a verschwinden, wird A gemäß (28) gleich Null, und aus (27) folgt $n_1 = n_2$; das Gleichgewicht tritt erst dann ein, wenn sich die Konzentrationen in beiden Lösungen ausgeglichen haben. Nach (29) ist dann selbstverständlich $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$.

Bei der Berührung zweier Lösungen desselben Elektrolyten in *verschiedenen* Lösungsmitteln ist A von Null verschieden, und die Gleichgewichtsbedingung (27) geht dann in den bekannten Nernstschen Verteilungssatz über, indem bei gegebener Temperatur die Ionenkonzentrationen in den beiden Lösungsmitteln in einem konstanten Verhältnis stehen. Die Potentialdifferenz (29) ist dann im allgemeinen ebenfalls von Null verschieden und aus den „Solvatationsarbeiten" W_a berechenbar.

Einen weiteren, hierhergehörigen Spezialfall bildet die Verbindung eines Metalls (Index 1) mit der gesättigten Lösung eines seiner Salze (Index 2). Nach (26) erhält man für die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{kT}{e} \log n_2 + \left(\frac{W_{a_1}^{+} - W_{a_2}^{+}}{e} - \frac{kT}{e} \log n_1 \right). \tag{30}$$

Hierin ist der erste Term nur von der Ionenkonzentration n_2 der Lösung, der zweite Term nur vom Metall und vom Lösungsmittel abhängig. Führt man statt n_2 den osmotischen Druck p_2 der Lösung durch die Beziehung

$$p_2 = \gamma n_2$$

ein, worin γ nur von der Temperatur abhängt, dann kann man die Gleichung (30) in der Form

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{kT}{e} \log \frac{p_2}{p_1}. \tag{30a}$$

schreiben, worin die von den Eigenschaften des Metalls und des Lösungsmittels und von der Temperatur abhängige Größe p_1 von der Dimension eines Druckes nichts anderes ist als die Nernstsche „Lösungstension" des Metalls. Durch die Einführung der Schreibweise (30a) kann man so formal die Berechnung der elektromotorischen Kraft von gewöhnlichen Elementen auf die von Konzentrationselementen zurückführen.

Als letzten Spezialfall behandeln wir schließlich das Kontaktpotential zwischen einem festen Salzkristall (Index 1) und der gesättigten Lösung desselben Salzes (Index 2). Da offenbar die Arbeit W_a^+, die man aufwenden muß, um das Kation aus einem Metall in Lösung zu bringen, gleich ist $(W_{a_1}^+ - W_{a_2}^+)$ und analog die Arbeit W_a^-, um ein Anion aus dem Kristall in Lösung zu bringen gleich ist $(W_{a_1}^- - W_{a_2}^-)$, ergibt sich aus (29) für die gesuchte Potentialdifferenz zwischen Kristall und Lösung die Formel

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{W_a^+ - W_a^-}{2e}. \tag{31}$$

Die Lösungswärme L, d. h. die in mechanischem Maß gemessene Wärmemenge, die beim Auflösen eines Mols festen Salzes in einem Lösungsmittel frei wird, ist ferner gleich $-AN$ und daher gemäß (28) mit den oben eingeführten Bezeichnungen gleich

$$L = -\frac{N}{2}(W_a^+ + W_a^-). \tag{32}$$

Wir betrachten nun zwei verschiedene Salze mit dem *gleichen Kation* und verschiedenen Anionen, die wir durch verschiedene Akzente unterscheiden wollen. Nehmen wir an, daß die Größe W_a^+ nur vom Kation selbst abhängt, dann wird sie für beide Salze den gleichen Wert haben, während W_a^- für beide Salze die voneinander verschiedenen Werte $W_a^{-\prime}$ und $W_a^{-\prime\prime}$ annehmen wird. Aus (31) und (32) folgt dann

$$(\varphi_1 - \varphi_2)' - (\varphi_1 - \varphi_2)'' = \frac{W_a^{-\prime\prime} - W_a^{-\prime}}{2e} = \frac{L' - L''}{F}, \tag{33}$$

worin F die Faradaysche Konstante bedeutet. Drückt man die φ in Volt und die L in kcal/mol aus, so gilt statt (33)

$$(\varphi_1 - \varphi_2)' - (\varphi_1 - \varphi_2)'' = 4{,}3 \cdot 10^{-2}\,(L' - L'') \text{ Volt}. \tag{33a}$$

Betrachtet man statt dessen zwei Salze, die ein *gemeinsames Anion* und verschiedene durch die Akzente ′ und ″ bezeichnete Kationen haben, dann verändert sich auf der rechten Seite der Gleichungen (33) und (33a) nur das Vorzeichen. Man kann die gleiche Rechnung natürlich auch für mehrwertige Salze anstellen, statt, wie wir es bisher getan haben, für ein-einwertige. Als Ergebnis dieser Rechnung, die genau analog zu der obigen läuft und hier nicht wiedergegeben werden soll, lautet so, daß die Gleichungen (31) und (32) zwar eine veränderte Gestalt annehmen, die Gleichungen (33) und (33a) dagegen unverändert bleiben.

Die hier entwickelte Theorie kann unmittelbar an den in der zweiten Mitteilung dieser Reihe wiedergegebenen Resultaten von Frl. Lederer geprüft werden, die die Differenzen der Kontaktpotentiale zwischen je zwei Kombinationen Kristall—gesättigte Lösung mit gemeinsamem Kation bzw. Anion gemessen hat. Die untersuchten Kombinationen waren die folgenden $NaCl$—KCl, $NaCl$—$NaNO_3$, $NaNO_3$—$Ba(NO_3)_2$. Die Tabelle 3 enthält in der ersten Spalte die Bezeichnung der Kombination, in der zweiten Spalte die gemessenen Werte $(\varphi_1 - \varphi_2)' - (\varphi_1 - \varphi_2)''$ mit ihren Fehlergrenzen in Volt, in der dritten und vierten Spalte die Lösungswärmen in kcal/mol, wobei überall dort, wo entsprechende Messungen vorliegen, d. h. bei den ersten beiden Paaren die sogenannten „letzten Lösungswärmen" verwendet wurden und nur bei dem dritten Paar die „integralen Lösungswärmen". Die fünfte Spalte enthält die aus der Formel (33a) berechneten Differenzen der Kontaktpotentiale in Volt, die, wie man sieht, mit den gemessenen innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen.

Tabelle 3.

Kombination	Differenz der *K. P.* in Volt (beob.)	*L′* kcal/mol	*L″* kcal/mol	Differenz der *K. P.* in Volt (ber.)
$NaCl - KCl$ . .	$-(0{,}18 \pm 0{,}08)$	$-0{,}380$*	$-3{,}310$*	$-0{,}13$
$NaCl - NaNO_3$.	$-(0{,}04 \pm 0{,}07)$	$-0{,}380$*	$-2{,}14$**	$+0{,}075$
$NaNO_3 - Ba(NO_3)_2$	$-(0{,}21 \pm 0{,}06)$	$-4{,}7$***	$-9{,}3$***	$-0{,}20$

* J. Wüst u. E. Lange, ZS. f. phys. Chem. **116**, 190, 1925.
** P. Mondain Mnoral, Ann. de chim. (10) **3**, 72, 121, 1925.
*** Berthelot, Ann. de chim. phys. (5) **4**, 101, 1875.

Zur Hyperfeinstruktur in den Spektren von Ca II, Ba II und Tl I.

Von **S. Frisch**, zurzeit in Groningen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. März 1931.)

Es wurde vergebens nach einer Hyperfeinstruktur in dem ersten Gliede der Hauptserie von Ca II und Ba II gesucht. Wäre der Drehimpuls I der Atomkerne dieser Elemente von Null verschieden und ihr magnetisches Moment von derselben Größe, wie es bei anderen Elementen gefunden worden ist, so hätte, namentlich bei Ba, mit dem zur Verfügung stehenden Auflösungsvermögen eine Hyperfeinstruktur deutlich wahrnehmbar sein müssen. Man schließt daraus auf den Wert des Kerndrehimpulses $I = 0$ für Ca und Ba. Neue Messungen an den Linien $6\,^2P_{1/2} - 7\,^2S_{1/2}$, $6\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$, $6\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{3/2, 5/2}$ von Tl I bestätigen den Wert $I = {}^1/_2$ für dieses Element.

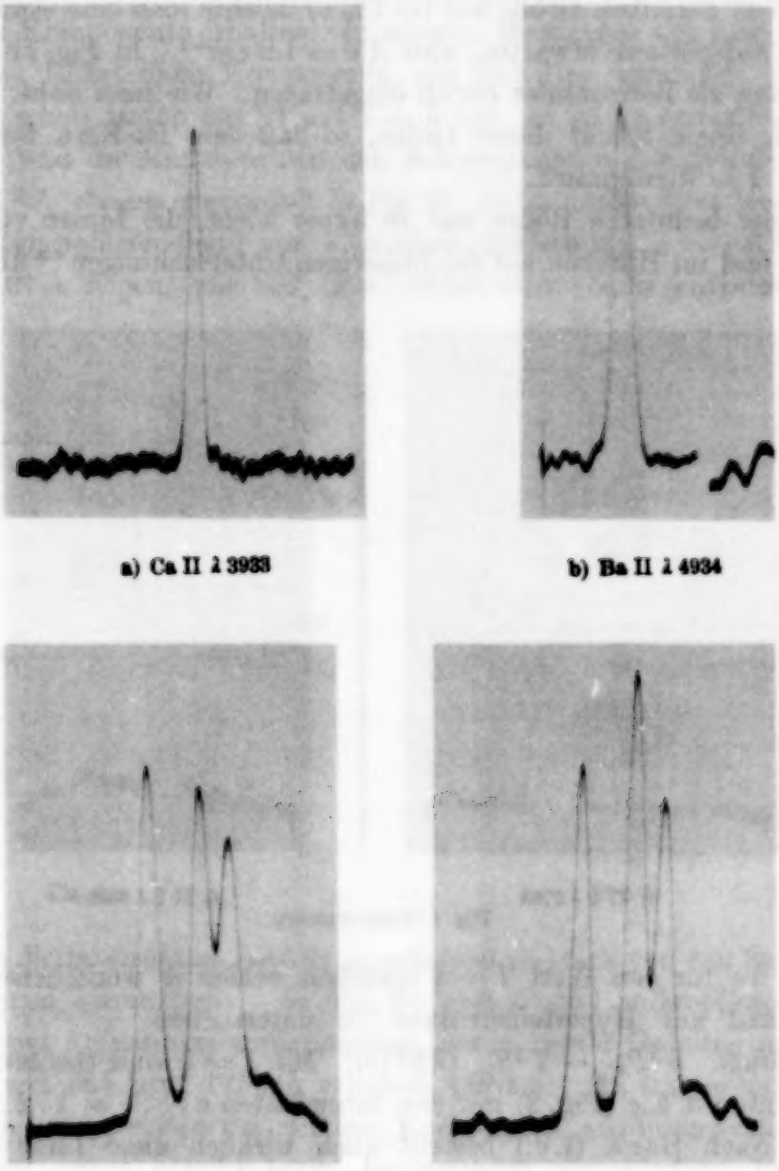
Wegen der großen Bedeutung, die Messungen der Hyperfeinstruktur für unsere Kenntnis der Kerneigenschaften haben, scheint es wünschenswert, das darüber vorliegende Material nach Möglichkeit zu erweitern. Hierfür sind die Funkenspektren der Elemente in der zweiten Spalte des periodischen Systems besonders geeignet, nicht nur, weil wir es hier zu tun haben mit Atomen, bei denen sich nur ein einziges Elektron außerhalb abgeschlossener Schalen befindet, so daß eine theoretische Behandlung des Problems nach Fermi* möglich ist, sondern auch, weil die eventuell zu erwartenden Aufspaltungen wegen der höheren Ionisationsstufe wesentlich größer sein müssen, als z. B. in den Bogenspektren der Alkalien. Nach der Theorie von Fermi müßte die Aufspaltung des Normalzustandes $^2S_{1/2}$ am größten sein, und man wird deshalb die Linien der Hauptserie untersuchen.

Vorläufig liegen Messungen am ersten Gliede der Hauptserie von Ca II und Ba II vor. Die Linien wurden in einem Entladungsrohr mit abgekühlter Hohlkathode nach Schüler** erzeugt und mit dem großen Gitter des Instituts photographiert. Die Dispersion beträgt in vierter Ordnung etwa 0,695 Å/mm.

Calcium. Die Linien $4\,^2S_{1/2} - 4\,^2P_{1/2}$ (λ 3968,5) und $4\,^2S_{1/2} - 4\,^2P_{3/2}$ (λ 3933,7) wurden in vierter Ordnung aufgenommen. Beide Linien erwiesen sich als einfach. Fig. 1a gibt die mikrophotometrische Kurve für die Linie λ 3933 wieder. Die halbe Breite ist etwa $\delta\lambda = 0{,}03$ Å, $\delta\nu = 0{,}20\ \mathrm{cm}^{-1}$. Wenn der Ca-Kern einen Drehimpuls $I \neq 0$ und ein magnetisches Moment von derselben Größe hätte, wie es bei anderen Elementen gefunden worden

* E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930.
** H. Schüler, **ebenda 59**, 149, 1930.

ist, so müßte man eine Aufspaltung der untersuchten Linien von der Größe $\Delta\nu \sim 0{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$ erwarten, wie sie in Fig. 1 als horizontaler Strich eingetragen ist. Als wahrscheinlicher Wert des Kerndrehimpulses ergibt sich also $I = 0$, wenigstens für das in überwiegender Menge anwesende Isotop Ca_{40}.



a) Ca II λ 3933 b) Ba II λ 4934

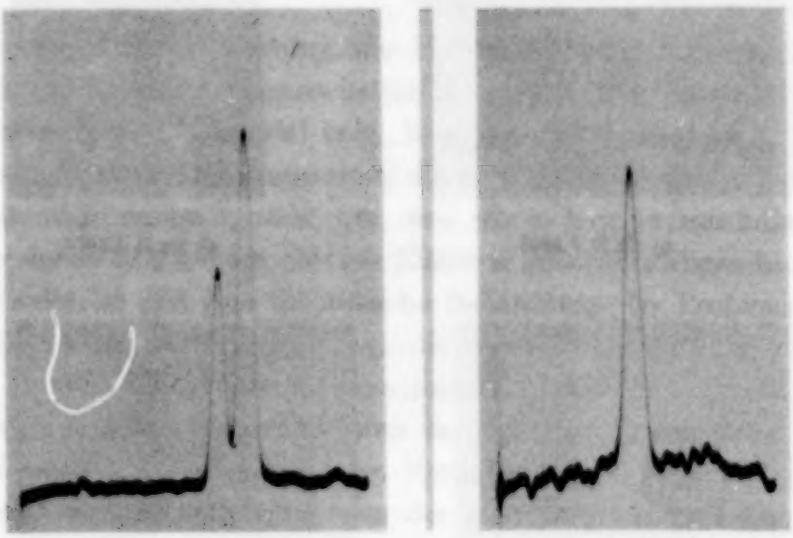
c) Tl I λ 3775 325 mA d) Tl I λ 3775 175 mA

Fig. 1.

Barium. Auch hier wurde das erste Dublett der Hauptserie von Ba II, $6\,^2S_{1/2} - 6\,^2P_{1/2}$ (λ 4934,06), $6\,^2S_{1/2} - 6\,^2P_{3/2}$ (λ 4554,04), in vierter Ordnung photographiert. Beide Linien ergaben sich als einfach. Fig. 1b zeigt die

mikrophotometrische Kurve für die Linie 4934. Die halbe Breite ist $\delta\lambda = 0{,}040$ Å; $\delta\nu = 0{,}20\,\mathrm{cm}^{-1}$. Bekanntlich hat Jackson* bei Cs, das dem Ba im periodischen System voraufgeht, eine Aufspaltung des $6\,^2S_{1/2}$-Terms in zwei Komponenten mit einem Frequenzabstand $\Delta\nu = 0{,}30\,\mathrm{cm}^{-1}$ beobachtet. Wäre auch für Ba $I \neq 0$ und das magnetische Moment von derselben Größe wie bei Cs, so möchte man eine etwa viermal so große Aufspaltung erwarten, also $\Delta\nu = 1{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$. In Fig. 1b ist diese Aufspaltung als horizontaler Strich eingetragen. Wie man sieht, ist keine Rede von einem Effekt dieser Größe, so daß dem Ba-Kern wohl sicher der Wert $I = 0$ zukommt.

Mit der benutzten Röhre war es ferner leicht, die Linien von Tl_I zu erhalten, und im Hinblick auf die bisherigen Untersuchungen** über dieses



e) Tl I λ 2768 f) Tl I λ 3529

Fig. 1 (Fortsetzung).

Element, die für den Wert $I = \frac{1}{2}$ sprechen, schien es wünschenswert, sie noch einmal auf Hyperfeinstruktur zu untersuchen.

Thallium. $6\,^2P_{1/2} - 7\,^2S_{1/2}$ (λ 3775). Mit $I = \frac{1}{2}$ sind theoretisch drei Komponenten a, b, c (Fig. 2) mit den Intensitäten $a : b : c = 1 : 2 : 1$ zu erwarten. Nach Back (l. c.) besteht auch wirklich diese Linie aus drei Komponenten mit den Abständen

$$a - b: \quad \Delta\lambda = 0{,}0594\,\text{Å}; \quad \Delta\nu = 0{,}4167\,\mathrm{cm}^{-1};$$
$$b - c: \quad \Delta\lambda = 0{,}1037\,\text{Å}; \quad \Delta\nu = 0{,}7274\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

---

* D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 432, 1928.

** E. Back u. J. Wulff, ZS. f. Phys. **66**, 31, 1930; J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 570, 1929.

Wir finden in Übereinstimmung hiermit durch Messung in vierter und fünfter Ordnung

$$a - b: \quad \Delta\lambda = 0{,}057 \text{ Å};$$
$$b - c: \quad \Delta\lambda = 0{,}103 \text{ Å}.$$

Nach einer Bemerkung von Schüler* hat Jackson noch eine vierte schwache Komponente erhalten. In unseren Messungen war hiervon nichts zu sehen. Rührt diese Komponente, wie Schüler vermutet, von einem hypothetischen Isotop des Tl mit $I = 0$ her, so ist zu erwarten, daß ihr Anfangs- und ihr Endniveau in den Schwerpunkten der Teilniveaus von $^2S_{1/2}$ und $^2P_{1/2}$ liegen (gestrichelt in Fig. 2). Dann müßte diese Komponente an der kurzwelligen Seite von b in einer Entfernung $\Delta\nu = 0{,}070\ \text{cm}^{-1}$, $\Delta\lambda = 0{,}01$ Å liegen, was mit dem Gitter nicht mehr aufzulösen wäre.

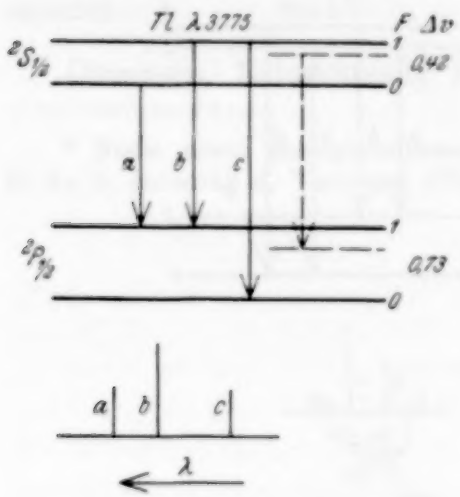


Fig. 2.

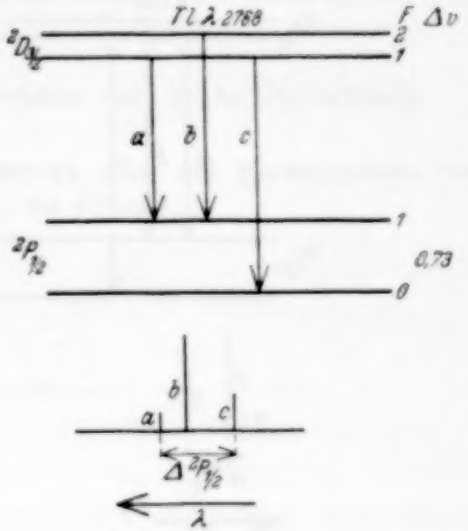


Fig. 3.

Was die Intensitäten betrifft, so scheinen sie stark von den Erzeugungsbedingungen abzuhängen. In Fig. 1c und d sind mikrophotometrische Kurven von Aufnahmen wiedergegeben, die in vierter Ordnung mit Stromstärken von 325 bzw. 175 mA erhalten wurden. Im ersten Falle ist die kurzwellige, im zweiten die mittlere Komponente am intensivsten. Auch Back hat unter verschiedenen Bedingungen verschiedene Intensitätsverhältnisse erhalten. So gibt er in einer früheren Arbeit** hierfür $a : b : c = 8 : 10 : 3$ an, in seiner letzten Arbeit (l. c.) dagegen im Einklang mit der Theorie $1 : 2 : 1$. Es ist also bei der Benutzung der Intensitätsverhältnisse

* H. Schüler u. H. Brück, ZS. f. Phys. **58**, 735, 1929.
** E. Back, Ann. d. Phys. **70**, 367, 1924.

zur Bestimmung des Kerndrehimpulses und der relativen Häufigkeit von Isotopen große Vorsicht geboten.

$6\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$ (λ 2768). Theoretisch erwartet man drei Komponenten a, b, c (Fig. 3) mit Intensitätsverhältnissen $a:b:c = 1:5:2$. Experimentell finden wir nur zwei Komponenten, wie die mikrophotometrische Kurve (Fig. 1e) für eine Aufnahme in vierter Ordnung zeigt, und nicht wie Back vier Komponenten. Offenbar kann also der Term $6\,^2D_{3/2}$ nicht aufgelöst werden. Im Einklang mit der Theorie liegt die stärkere Komponente an der langwelligen Seite. Der Abstand ist

$$\Delta\lambda = 0{,}052\,\text{Å};\quad \Delta\nu = 0{,}682\,\text{cm}^{-1},$$

also etwas kleiner als die Aufspaltung von $6\,^2P_{1/2}$, $\Delta\nu = 0{,}73$. Dies ist mit dem theoretischen Bilde im Einklang, denn der Abstand des Schwer-

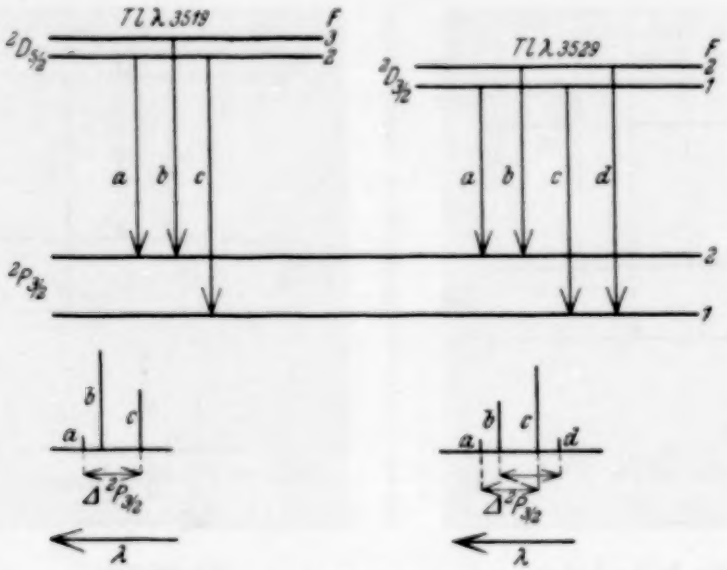


Fig. 4.

punktes der Komponenten a und b von der Komponente c muß kleiner sein als $\Delta\, 6\,^2P_{1/2}$. Aus der Differenz $\Delta\, 6\,^2P_{1/2} - \Delta\,\nu_{2768}$ schließt man auf eine Aufspaltung des Terms $6\,^2D_{3/2}$ von der Größenordnung $0{,}05\,\text{cm}^{-1}$.

$6\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{3/2}$ (λ 3529) und $6\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{5/2}$ (λ 3519). Diese Linien wurden in vierter und fünfter Ordnung photographiert und erwiesen sich als einfach. Theoretisch müßten sie aus drei bzw. vier Komponenten mit den Intensitätsverhältnissen $a:b:c = 9:14:1$ und $a:b:c:d = 1:5:9:1$ bestehen (Fig. 4). Die Halbbreite von λ 3529 ist nach der mikrophotometrischen Kurve einer Aufnahme in fünfter Ordnung (Fig. 1f) $\delta\lambda = 0{,}025$ Å, woraus man schließt, daß

$$b - c = \Delta\, 6\,^2P_{3/2} - \Delta\, 6\,^2D_{3/2} < 0{,}20\,\text{cm}^{-1}.$$

Da wir sahen, daß $\Delta\, 6\,{}^2D_{3/2} \sim 0{,}05\,\mathrm{cm}^{-1}$ ist, so folgt für die Aufspaltung von $6\,{}^2P_{3/2}$ als obere Grenze $0{,}25\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Nach den Formeln von Fermi (l. c.), die jedoch bei schweren Elementen wegen der ungenügenden Berücksichtigung der relativistischen Korrektionen nicht sehr streng gelten sollten, müssen sich die Aufspaltungen von $6\,{}^2P_{3/2}$ und $6\,{}^2P_{1/2}$ wie 2 : 5 verhalten. Aus $\Delta\, 6\,{}^2P_{1/2} = 0{,}73\,\mathrm{cm}^{-1}$ erwartet man also $\Delta\, 6\,{}^2P_{3/2} = 0{,}30\,\mathrm{cm}^{-1}$. Das Experiment spricht für einen viel kleineren Wert. Dieselbe Erscheinung ist auch bei In beobachtet*.

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Professor Coster meinen besten Dank auszusprechen für die Gelegenheit, die er mir gegeben hat, um in seinem Institut zu arbeiten; fernen Herrn Dr. Kronig für seine wertvolle Hilfe bei der theoretischen Diskussion der Resultate, sowie Herrn Dr. Lochte-Holtgreven für viele nützliche Ratschläge bei der Herstellung der Aufnahmen.

Groningen, Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit.

---

* Siehe einen zusammenfassenden Bericht über die Kernmomente von R. de L. Kronig u. Verfasser (Phys. ZS., im Druck).

Achromatische Interferenzstreifen und Gruppengeschwindigkeit.

Von **Clemens Schaefer** in Breslau.

(Eingegangen am 27. Februar 1931.)

Wenn man Interferenzstreifen mit weißem Licht etwa mit Hilfe des Fresnelschen Spiegelversuches erzeugt, so gibt es einen Streifen, der achromatisch ist, weil für alle Wellenlängen des weißen Lichtes die Gangdifferenz Null ist; dieser Streifen ist das „Zentrum" der Interferenzerscheinung. Ein solches Zentrum würde bei exakt homogenem Licht nicht vorhanden sein können. Rechnet man die Lage der übrigen Streifen von der Mitte dieses achromatischen Streifens, so liegt der n^{te} helle Streifen für die Wellenlänge λ an der Stelle:

$$\frac{n D}{b} \lambda. \tag{1}$$

Dabei ist D der Abstand der Stelle, an der die Streifen betrachtet werden, von den beiden im Abstande b voneinander befindlichen kohärenten Lichtquellen. Betrachtet man nun die Interferenzerscheinung durch ein Prisma, so ergibt sich eine Verschiebung des achromatischen Streifens, die folgendermaßen zu erklären ist: Das Prisma bringt eine Verschiebung v hervor, die Funktion der Wellenlänge ist, die nätürlich durch die Dispersion des Prismas bedingt wird. Wir haben also jetzt an Stelle der obigen Bedingung für den Ort des n^{ten} Streifens:

$$u = v(\lambda) + \frac{n D \lambda}{b}. \tag{2}$$

Der achromatische Streifen liegt nun nicht mehr an der Stelle $n = 0$, sondern an der Stelle, an der u unabhängig von der Wellenlänge ist, d. h. an der Stelle, für die $\frac{du}{d\lambda} = 0$.* Das liefert für n den Wert:

$$n = -\frac{b}{D} \frac{dv}{d\lambda}. \tag{3}$$

---

* Daß diese Bedingung im allgemeinen nicht *streng* erfüllt werden kann, die Achromasie also bei Betrachtung durch das Prisma schlechter wird, ändert nichts an dem grundsätzlichen Sachverhalt.

Dieser Wert von n liefert, in (2) eingesetzt, die Stelle, an der nunmehr der achromatische Streifen sich befindet, zu:

$$u = v - \lambda \frac{dv}{d\lambda}. \tag{4}$$

Es fiel mir nun gelegentlich der Anstellung dieses Versuches auf, daß Gleichung (4) *mit der bekannten Rayleighschen Formel für die Gruppengeschwindigkeit identisch wird*, wenn man u als die Geschwindigkeit der Gruppe, v als die der Phase betrachtet.

Der Sachverhalt ist in der Tat ein ganz analoger: Pflanzen sich zwei verschiedene Wellen einer Gruppe mit verschiedener Phasengeschwindigkeit v fort, so versteht man unter der Gruppengeschwindigkeit u *die* Geschwindigkeit, mit der sich etwa das Maximum der resultierenden Amplitude fortbewegt. Das Interferenzbild ist eine solche „Gruppe" mit einer identifizierbaren Stelle, dem achromatischen Streifen. Ebenso wie die Verschiebung jeder einzelnen Welle der Interferenzerscheinung v beträgt, ist die Verschiebung des Gruppencharakteristikums $u = v - \lambda \frac{dv}{d\lambda}$. Der einzige Unterschied ist der, daß man es hier nicht mit einer Gruppen*geschwindigkeit*, sondern mit einer Gruppen*verschiebung* zu tun hat.

Da die obige Analogie meines Wissens bisher nicht bemerkt wurde, schien es mir nützlich, einmal darauf hinzuweisen, da sie das Verständnis zu erleichtern imstande ist.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1931.

Zur Kristallstruktur der Nitrate.

Von **Clemens Schaefer** in Breslau.

(Eingegangen am 27. Februar 1931.)

Vor einiger Zeit haben Matossi und ich* für die Nitrate eine Struktur gefordert, die von derjenigen der Carbonate wesentlich abwich. Dies beruhte auf den Ergebnissen der Reflexionsmessungen von M. Schubert und mir** mit polarisierter ultraroter Strahlung. Für die Carbonate fanden wir nämlich zwei Reflexionsmaxima bei etwa 7 und 14 μ, die dem ordentlichen Strahl angehörten, während ein drittes Reflexionsmaximum bei etwa 11 μ dem außerordentlichen Strahl zukommt. Im Gegensatz dazu fanden wir für das Natriumnitrat, daß diese drei Reflexionsmaxima (die nur ein wenig nach längeren Wellenlängen verschoben sind) sowohl den ordentlichen wie auch außerordentlichen Strahlen zukommen, indem nämlich die genannten Maxima sich als doppelt erwiesen. Dies war ein Sachverhalt, wie er sich z. B. bei den Sulfaten findet.

Da das genannte Verhalten des Natriumnitrats uns überraschend kam — wegen der im übrigen so großen Ähnlichkeit zwischen Kalkspat und Natriumnitrat hatten wir das Verhalten des Kalkspats auch für Natriumnitrat erwartet —, sind die Messungen damals mit ganz besonderer Sorgfalt ausgeführt worden. Es stand uns zur Verfügung ein von Dr. L. Wulff-Parchim aus der Lösung gezüchteter Natriumnitratkristall, von dem eine natürliche Rhomboederfläche benutzt wurde, ferner einige weniger gute Kristalle derselben Herkunft, die uns die Firma Zeiss aus ihrem Besitz überließ. Inzwischen waren mir Zweifel an der Richtigkeit dieses Resultats aufgetaucht. Einmal nämlich haben Bormuth und ich*** Absorptionsmessungen für den ordentlichen Strahl an Natriumnitrat ausgeführt, und bei diesen zeigte sich keinerlei Andeutung von einem Absorptionsminimum bei etwa 12,5 μ. Auch Untersuchungen**** über die Polarisation der Ramanstrahlung ließen *keinen* Unterschied zwischen Carbonaten und Nitraten erkennen.

Unter diesen Umständen war es mein Wunsch, die Messung an denselben Stücken zu wiederholen, an denen sie seinerzeit ausgeführt war. Leider

---

* Cl. Schaefer, F. Matossi u. F. Dane, ZS. f. Phys. **45**, 493, 1927.
** Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. **55**, 577, 1918.
*** Cl. Schaefer u. C. Bormuth, ZS. f. Phys. **62**, 508, 1930.
**** Cl. Schaefer, F. Matossi u. H. Aderhold, ZS. f. Phys. **65**, 319, 1930.

ließ sich das nicht durchführen. Den oben zuerst genannten Kristall hatte ich seinerzeit an Dr. L. Wulff zurückgeben müssen, da er nur geliehen war. Dr. Wulff lehnte es aber nunmehr aus prinzipiellen Gründen ab, einen einzelnen seiner Kristalle leihweise oder käuflich zu überlassen. Die übrigen Kristalle hatte ich im Jahre 1920 H. Rubens geliehen, der das langwellige Reflexionsspektrum gemeinsam mit Liebisch an ihnen bestimmt hat. Nach dem Tode von Rubens sind diese Stücke leider verlorengegangen.

Die Messung mußte daher an neuen Kristallen angestellt werden. Herr Spangenberg stellte dem Physikalischen Institut freundlicherweise einen aus der Lösung gezüchteten Natriumnitratkristall zur Verfügung, an dem eine Fläche senkrecht zur optischen Achse angeschliffen war. Die Reflexionsmessungen unpolarisierter Strahlung, die Herr Brix hier auf meine Veranlassung ausgeführt hat, ergaben, daß das fragliche Maximum bei 12,5 μ *nicht* auftritt. Damit sind die früheren Messungen als irrtümlich nachgewiesen, ohne daß ich imstande wäre, den eigentlichen Grund für das frühere Versehen anzugeben.

Auf Grund der jetzt vorliegenden Ergebnisse der Messungen in Absorption, Reflexion und im Ramaneffekt müssen wir daher unsere Folgerungen bezüglich der abweichenden Struktur der Nitrate zurückziehen: Es besteht kein Grund, dem Natriumnitrat eine andere Struktur wie dem Kalkspat und den übrigen Carbonaten zuzuweisen.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1931.

(Mitteilung aus der
Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckertwerke.)

Über die Wechselspannungs-Koronaentladung an oxydierten Kupferelektroden.

Von **Alfred von Engel** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1931.)

Der Koronaverlust kann durch Aufbringen bestimmter dünner leitender Schichten auf den sprühenden Leiter merklich vermindert, die Anfangsspannung erhöht werden. Dies zeigt eine Verlustmessung* an blanken und mit CuO bedeckten Cu-Drähten; eine Erklärung beobachteter Unterschiede wird gegeben.

1. Wird an zwei benachbarte Metallelektroden in atmosphärischer Luft eine Wechselspannung ausreichender Höhe angelegt, so geht zwischen den Elektroden außer dem Kapazitätsstrom ein Ionenstrom über; die Spannungsquelle gibt dann einen Strom ab, dessen zeitlicher Verlauf nicht mehr mit dem die Oberflächenladungen speisenden Verschiebungsstrom phasengleich ist. Der durch den Ionenstrom im Außenkreis verursachte Leistungsstrom bedeutet einen Verlust in der Entladungsstrecke, dessen Größe außer von verschiedenen Faktoren in der Umgebung der Elektroden (Druck, Feuchtigkeit, Gas usw.) noch von der Gestalt und dem Material der Leiteroberfläche abhängig ist. Die *Verminderung des Leistungsstromes* ist bei einer Reihe von Anwendungen von großer Bedeutung.

Es ist seit längerem bekannt, daß man durch Anbringen *isolierender* Hüllen** (Schirme) um glimmende Leiter die freie Ionenbewegung hindern und damit eine beträchtliche Erhöhung der Koronaeinsetzspannung (Anfangsspannung) bzw. eine Verringerung der Verluste bei gleicher Spannung gegenüber einer ungeschirmten Anordnung erzielen kann. Demgegenüber sind die Entladungsverhältnisse bei Vorhandensein *leitender* Oberflächenschichten bis heute noch durchaus ungeklärt. So bringen beispielsweise die neueren Arbeiten von Ryan*** u. a. teilweise gegen-

* Die Versuche sind gemeinsam mit Herrn Otto Sieber ausgeführt worden.

** W. O. Schumann, Elektr. Durchbruchsfeldstärke. Berlin, Springer, 1923. C. T. Hesselmeyer u. J. K. Kostko, Amer. Inst. Electr. Eng. **44**, 1068, 1925.

*** H. J. Ryan, Nela-Report 1928; G. Kubach, Dissertation Darmstadt 1927; R. Schmidt u. H. Krines, Aluminium-ZS. 1929, S. 64; J. S. Carroll, L. H. Brown, D. P. Dinapoli, Amer. Inst. Electr. Eng. **49**, 987, 1930; weitere Literatur siehe G. Mierdel, Handb. d. Experimentalphys. **13**/3, 138, 250, 1929.

sätzliche Ergebnisse. In freier Luft befindliche, sprühende Metalldrähte zeigen nach einiger Zeit einen Alterungseffekt, der sich aus den Verlusten teils in einer Erhöhung, teils in einer Verminderung der Versuche äußert; ursächlich wurde die in der Atmosphäre entstandene Oberflächenschicht (Metallverbindung) angesehen. Um deren Rolle unter einfachen experimentellen Bedingungen studieren zu können, wurden die im folgenden beschriebenen Versuche angestellt.

2. Die Messung kleiner Leistungen mit hohen Spannungen erfordert bei einem geringen Leistungsstrom im Verhältnis zum Kapazitätsstrom erhebliche Vorsichtsmaßregeln. Besonders geeignet erschien hier ein von G. B. Shanklin* angegebenes Meßprinzip: Es wird zunächst eine ideale, verlustfreie Kapazität mit einem Elektrodynamometer so verbunden, daß dessen eine Spule vom Strom, dessen andere von der Spannung der Kapazität gespeist wird. Im allgemeinen wird das Dynamometer wegen des im Spannungskreis stets vorhandenen Phasenfehlers (zusätzliche Phasenverschiebung von den Meßgeräten herrührend) einen Ausschlag zeigen. Dieser Fehlausschlag wird durch eine künstliche Phasenverschiebung zu Null gemacht. Sodann wird der ideale Kondensator durch das Meßobjekt ersetzt, wobei der nunmehr angezeigte Ausschlag ein Maß für die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung des Meßobjektes und damit für dessen Verluste ist. Es genügt übrigens als Vergleichskapazität eine solche mit geringen, jedoch bei den verschiedenen Spannungen bekannten Verlusten zu besitzen**.

In Fig. 1 ist die angewandte Schaltung dargestellt. T ist ein Prüftransformator für 150 kV, der an zwei Pole eines Drehstromnetzes feinstufig regelbar angeschlossen ist. C ist eine als Vergleichskondensator verwendete Hartpapierdurchführung, deren Verluste in dem hier benutzten Spannungsbereich $N_{c_{\text{Watt}}} = 3{,}3 \cdot 10^{-10} U^2_{\text{Volt}}$ (entsprechend einem Verlustwinkel von $\delta = 27'$) betragen. A ist die Entladungsstrecke, bestehend aus dem Sprühdraht S, der in der Achse des Metallzylinders Z durch Gewichte gespannt wird. Um Z ist der geerdete (von Z isolierte) Zylinder F angebracht, um Fremdladungen abzuführen. Die gemessenen Verluste entsprechen also nur dem innerhalb Z befindlichen Teil des Sprühdrahtes. L ist ein Spiegeldynamometer von Siemens & Halske, dessen bewegliche, vom Strom J durch-

* G. B. Shanklin, Gen. Electr. Rev. 1916, Oktober; ferner W. S. Clark u. G. B. Shanklin, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **37**, 663, 1919.

** Von einer Diskussion der Leistungsmessung hinsichtlich der höherfrequenten Verlustkomponenten sei abgesehen, da es sich hier um mehr qualitative Feststellungen handelt.

flossene Spule durch den Umschalter D wahlweise an C oder A angeschlossen werden kann. Der Umschalter ist zum Schutz gegen hohe Spannungen im Meßkreis so gebaut, daß niemals eine völlige Unterbrechung zwischen C bzw. A und Erde eintreten kann. Die angewandte Schaltung hat ferner den Vorteil, daß der Transformator T bei beiden Stellungen von D mit konstanter Belastung betrieben wird, so daß seine Spannung U bei der Umschaltung unverändert bleibt. Die feste Spule des Dynamometers L wird von einem Strom durchflossen, der dem festgebremsten Rotor eines Drehstrommotors P entnommen wird. Das vom Stator 1 erzeugte Drehfeldmaximum schneidet zeitlich die verdrehbare Rotorwicklung 2 je nach deren räumlicher Winkellage, so daß durch Verdrehen von 2 die Phasenverschiebung zwischen i und U bei konstantem i stetig verändert werden

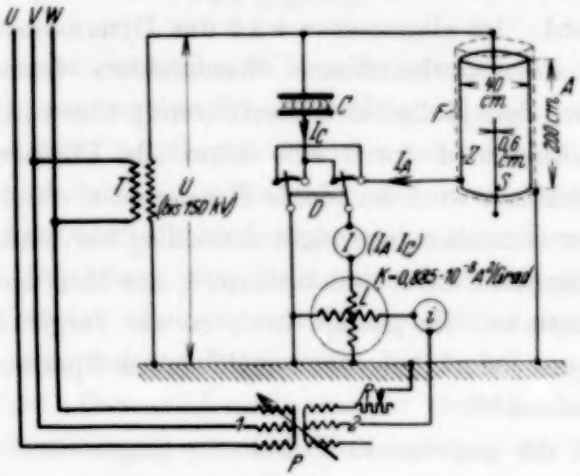


Fig. 1.

kann. Der Größe nach wird i durch R eingestellt*. Zur Messung des Stromes J_A bzw. J_C wurde ein Spiegeldynamometer benutzt, U wurde mittels eines Präzisionszeigerdynamometers gemessen.

Der Verlust, welcher in A auftritt, beträgt

$$N = U J_A \cos \varphi, \tag{1}$$

wobei φ die Phasenverschiebung zwischen U und J_A ist. Die Messung geht so vor sich, daß zunächst (durch D) C eingeschaltet wird und die Stellung der Wicklung 2 solange (bei konstantem U) verändert wird, bis der Ausschlag von L verschwindet. Es gilt dann

$$0 = i J_c \cos 90^0; \quad \sphericalangle\, i J_c = 90^0. \tag{2}$$

* Die Stromstärke i bestimmt lediglich die Empfindlichkeit des Dynamometers.

Sodann wird bei gleichem i, also unverändertem R und gleicher Stellung von 2 (durch D) A eingeschaltet, wobei L einen Ausschlag α anzeigt, der ein Maß für den Phasenwinkel ψ zwischen i und J_A ist:

$$\alpha \cdot K = i J_A \cos \psi, \tag{3}$$

K ... Dynamometerkonstante.

Der Winkel ψ ist wegen (2) gleich dem um den Fehlwinkel δ des Vergleichskondensators vergrößerten Verlustwinkel φ des Sprühdrahtes (Fig. 2):

$$\varphi = \psi - \delta. \tag{4}$$

Als Sprühdraht S wurde zunächst ein blanker Kupferdraht von 6 mm Durchmesser eingesetzt, dessen Oberfläche von der anhaftenden Fettschicht durch Alkohol befreit worden war. Seine [nach den Gleichungen (1), (3), (4) bestimmten] Verluste bei veränderlicher Spannung zeigt Kurve a in

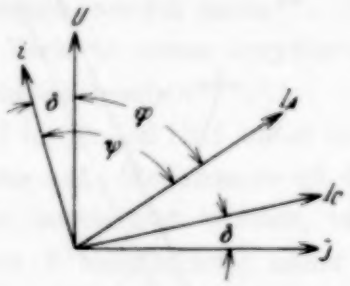


Fig. 2.
(J ... Richtung des Kapazitätsstromes; $\sphericalangle i J_C = 90°$.)

Fig. 3. Ergänzend trägt die Abszisse noch die fehlender Raumladung entsprechende elektrische Feldstärke an der Leiteroberfläche in kV_{max}/cm. Ein Vergleich der Anfangsspannung aus Kurve a mit den von Petersen u. a. gemessenen Werten* zeigt, daß mit dieser Meßmethode Verluste nachgewiesen werden, die unterhalb der akustisch oder optisch ermittelten Anfangsspannung auftreten. So ist die Diskrepanz zwischen unserem Wert ($E_a \sim 42\,kV_{max}/cm$) und den üblicherweise verwendeten ($E_a \sim 49\,kV_{max}/cm$) durchaus verständlich.

Um den Einfluß einer dünnen leitenden Oberflächenschicht zu prüfen, wurde ein gereinigter Kupferdraht gleicher Abmessungen durch Behandlung mit einer Lösung von 5%iger Natronlauge und 1%igem Kaliumpersulfat oxydiert. Da es sich um eine mehr qualitative Feststellung handelte, wurde weniger auf die Gleichmäßigkeit und Dicke als auf die Herstellung einer von störenden Nebenverbindungen freien CuO-Schicht Wert gelegt**.

* Zusammenfassung bei Schumann, l. c.

** Auf die Vorteile dieses Verfahrens hat mich Herr Fetkenheuer hingewiesen.

Die entstandene Oxydschicht hatte schätzungsweise eine mittlere Stärke von einigen Zehntel μ.

Mit dem so präparierten Sprühdraht wurde die Verlustkurve b in Fig. 3 gefunden. Ein Vergleich der beiden Kurven a und b zeigt, daß die Einsetzspannung des blanken Drahtes von 36,5 kV durch die Bedeckung mit Cu O auf 39,5 kV angestiegen ist. Entsprechend sind auch Unterschiede der Verluste bei höheren Spannungen festzustellen; Kurve c zeigt die Differenz der Verluste bezogen auf die Verluste des blanken Leiters.

3. Der beobachtete Effekt läßt sich folgendermaßen erklären: Solange die Spannung des Sprühdrahtes nur wenig größer ist als die Einsetz-

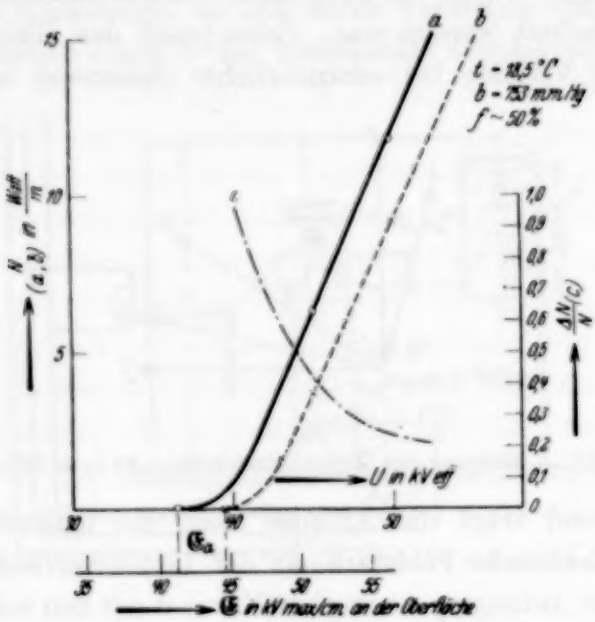


Fig. 3.

spannung, hat die sich ausbildende Gasentladung wegen der relativ geringen Raumladungen (kleine Stromdichte) noch Townsend-Charakter. Die an den Stoßprozessen beteiligten Elektronen entstammen teils dem Gas, teils dem Metall (Sprühdrahtoberfläche). Nach der Townsendschen Theorie ist die Zahl der neu erzeugten Elektronen von einer dem Gas und dem Elektrodenmetall eigentümlichen Konstante* abhängig. Eine Veränderung des Oberflächenmetalls gibt somit eine andere pro einfallendes Ion ausgelöste Elektronenzahl an der Elektrodenoberfläche. Bei stationärer Entladung ist nun die Neuerzeugung der Träger im Gas so groß, daß durch jedes von der Metalloberfläche ausgehende Elektron eine

* Über die Größe der Ausbeuteziffer an Metallflächen siehe z. B. O. Klemperer, ZS. f. Phys. **52**, 650, 1928.

solche Zahl positiver Ionen im Gas erzeugt wird, daß diese Ionen beim Auftreffen auf die Kathode ein einziges Elektron wieder befreien. Bei einer Verkleinerung der Ausbeuteziffer an der Kathode (z. B. durch CuO-Bedeckung) wird daher der gleiche Entladungszustand stationär erst bei größerer Spannung erreicht werden können.

Bei höheren Spannungen wird vermutlich der Glimmcharakter der Koronaentladung immer mehr hervortreten. Der weitere Verlauf der Verlustkurve bei steigender Spannung wird daher durch die Höhe des Kathodenfalles wesentlich bestimmt werden. Wenn auch über die Größe des normalen und anormalen Kathodenfalles von CuO zurzeit experimentelle Unterlagen fehlen, so läßt sich ein Analogieschluß ziehen aus der Messung der Elektronenaustrittsarbeit. Für CuO ist eine wesentlich höhere Austrittsarbeit als für Cu gefunden worden*, so daß auch der Kathodenfall bei CuO höher als bei Cu angenommen werden kann**. Dies würde den beobachteten Rückgang der Verluste eines oxydierten Kupferdrahtes bei höherer Spannung verständlich machen***.

Die Bildung von CuO im Freien tritt unter der Einwirkung des beim Sprühen entstehenden Ozons auf. Stellenweise ist die Bildung von grünem basischem Kupfercarbonat beobachtet worden, ohne daß die Rolle der Koronaentladung für diese Schichtbildung näher diskutiert worden ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß für den Alterungseffekt bei mit Kupfercarbonat bedeckten Drähten ähnliche Überlegungen wie oben gelten. Daß das Abbrennen von kleinen Unrauhigkeiten oder Verunreinigungen (Spitzen, Fasern usw.) nicht für den Rückgang des Leistungsstromes allein ausschlaggebend ist, dürfte durch den beschriebenen Versuch gezeigt worden sein. Neuere Verlustmessungen an Höchstspannungsleitungen, die sich über längere Zeiträume ausgedehnt haben, sind für die mitgeteilte Auffassung eine wesentliche Stütze. Andererseits soll nicht unerwähnt bleiben, daß ein Alterungseffekt im Sinne einer Vergrößerung der Verluste mit der Zeit sich zwanglos erklären läßt, wenn man die durch Korrosion sich ausbildende Verungleichmäßigung der Drahtoberfläche berücksichtigt.

Berlin-Siemensstadt, den 23. Februar 1931.

---

* Diesen Hinweis verdanke ich Herrn W. Schottky.

** Über die Proportionalität der Elektronenaustrittsarbeit mit dem normalen Kathodenfall siehe A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **24**, 52, 1924.

*** Dieser Oberflächeneinfluß hat sich bisher der Beobachtung darum entzogen, weil die Ausbildung der Schicht bei einer nur wenig über der Einsetzspannung liegenden Arbeitsspannung längere Zeit erfordert. Für das Schichtwachstum durch Entladungsoxydation dürfte ein ähnliches Gesetz wie für die thermische Oxydation gelten; siehe G. Tammann, Metallographie, 3. Aufl., S. 51, 1923.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Über die Intensitätsverhältnisse der durch innere elektrische Felder erzwungenen Mehrfachübergänge.

Von **S. Sambursky** *, zurzeit in Utrecht.

(Eingegangen am 6. März 1931.)

Für die Berechnung der relativen Intensitäten verbotener Mehrfachübergänge, die durch innere elektrische Felder erzwungen werden, kommen die bekannten Intensitätsformeln nicht in Betracht, weil die Summenregeln nur für spontane Strahlung gelten. Es kann aber unter gewissen Umständen, in Verallgemeinerung einer von Pauli bei äußeren elektrischen Feldern angewandten Methode, die Kramers-Heisenbergsche Dispersionsformel zur Berechnung der gesuchten Amplituden benutzt werden. Messungen an Ag $2\,^2P - 3\,^2P$ stehen in guter Übereinstimmung mit den auf diesem Wege berechneten Werten. Darüber hinaus werden allgemein für Dubletts und $\Delta l = 2$ Intensitätsformeln für erzwungene Dipolübergänge abgeleitet. An dem Cu-Dublett $2\,^2P - 4\,^2F$ wird die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gezeigt.

Die in Atomspektren auftretenden „verbotenen" Übergänge, bei denen die Auswahlregeln für Δl bzw. Δj durchbrochen werden, bezeichnet man je nach den Umständen, unter denen sie entstehen, als Quadrupolstrahlung** oder als erzwungene Dipolstrahlung. Erstere, die gleich der gewöhnlichen Dipolstrahlung spontan vor sich geht, liefert Spektrallinien von meist schwachen Intensitäten, während die Intensitäten erzwungener Dipollinien sehr stark von den Anregungsbedingungen abhängen, was auf ihre Entstehungsursache, die Wirkung innerer elektrischer Felder, hinweist.

Die Quadrupolstrahlung ist in letzter Zeit Gegenstand mehrerer Arbeiten gewesen. Vor allem hat Rubinowicz*** den Zeemaneffekt von Quadrupollinien theoretisch behandelt und im Anschluß daran Intensitätsformeln aufgestellt, die, ähnlich denen für „Dipolmultipletts", die Berechnung der relativen Intensitäten von „Quadrupolmultipletts" gestatten. Die Summenregeln sind auch hier allgemein erfüllt, und man kann daher in einfachen Fällen (z. B. bei Dubletts) schon mit ihrer Hilfe die Intensitätsverhältnisse berechnen.

---

* Hebrew University, Jerusalem.

** Wir wollen die höhere Multipolstrahlung hier außer acht lassen und beschränken uns auf Übergänge, bei denen j höchstens um zwei Einheiten springt.

*** A. Rubinowicz, ZS. f. Phys. **61**, 338, 1930; ZS. f. Phys. **65**, 662, 1930. Für weitere Literaturangaben siehe K. F. Herzfeld, Phys. Rev. **37**, 253, 1931, Fußnote 1.

Rubinowicz weist mit Recht darauf hin, daß bei der Beurteilung des Typus der in irdischen Lichtquellen erzeugten „verbotenen" Linien Vorsicht geboten ist, da hier im Gegensatz zu astrophysikalischen Bedingungen spontane Quadrupolstrahlung bei größerer Dampfdichte hinter erzwungener Dipolstrahlung zurücktritt.

Es erscheint daher notwendig, die Frage aufzuwerfen, wie die Intensitäten von Dipolübergängen, die durch innere Felder erzwungen werden, berechnet werden können, denn auf sie kann offenbar keine der oben erwähnten Intensitätsformeln angewandt werden.

Nun liegt es nahe, sich hier einer Methode zu bedienen, mit deren Hilfe Pauli die Berechnung der Intensitäten verbotener Linien durchführen konnte, die durch ein äußeres elektrisches Feld zum Vorschein gebracht werden*. Hiernach kann das elektrische Moment $\mathfrak{M}(A, B)$ eines im Starkeffekt auftretenden verbotenen Übergangs AB aus der Kramers-Heisenbergschen Dispersionsformel berechnet werden, wenn in ihr die Frequenz ν der einfallenden Strahlung gleich Null gesetzt wird. Man erhält dann aus der Gleichung

$$\mathfrak{M}(A,B) = \frac{1}{2h}\left\{\frac{\mathfrak{A}_{BC}(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_{CA})}{\nu_{CA}} + \frac{\mathfrak{A}_{CA}(\mathfrak{E}\mathfrak{A}_{CB})}{\nu_{CB}}\right\} e^{2\pi i \nu_{AB} t}. \qquad (1)$$

($\mathfrak{A}$ = Amplituden, proportional den Wurzeln aus den Übergangswahrscheinlichkeiten) durch Bildung von $|\mathfrak{M}(AB)|^2$ die Intensität des verbotenen Übergangs AB als Funktion der Intensitäten und Frequenzen aller möglicher erlaubten Übergänge, die vom Niveau A über ein drittes Niveau C nach B führen.

Wenn wir nun darangehen, Paulis Methode zu verallgemeinern, und auch die durch innere elektrische Felder erzwungenen Dipolübergänge als eine Art Ramanstrahlung auffassen wollen, so stoßen wir zunächst auf eine Schwierigkeit. In unserem Falle nämlich ist das Feld $\mathfrak{E}$ räumlich und zeitlich *inhomogen*, und seine Größe hängt, z. B. im Lichtbogen, wahrscheinlich stark von der Ionendichte ab, die eine uns noch unbekannte Funktion äußerer Umstände, wie Stromstärke, Bogenlänge, Druck ist. Die Größe der skalaren Produkte $(\mathfrak{E}\mathfrak{A})$ in (1) bleibt daher völlig unbestimmt.

Man kann aber, wenn eines der Niveaus A, B oder beide mehrfach sind, die Frage nach den Intensitäts*verhältnissen* der erzwungenen Multiplettübergänge stellen und sich dann durch folgende Überlegungen weiterhelfen. Da keine der möglichen Richtungen und Beträge von $\mathfrak{E}$ bevorzugt erscheinen, können die inneren Produkte $(\mathfrak{E}\mathfrak{A})$ den gewöhnlichen Produkten mal

* W. Pauli jr., Math.-Phys. Mitt. d. dän. Ges. d. Wiss. **7**, Nr. 3, 1925.

einem gewissen Mittelwert des cos gleichgesetzt werden. Nun ist in fast allen praktisch vorkommenden Fällen nur *ein* — unter Umständen mehrfaches — Niveau C vorhanden, über das summiert wird, nämlich das am nächsten bei A oder B gelegene; die Beiträge der anderen Niveaus sind wegen der Nenner ν_{CB} bzw. ν_{CA} zu vernachlässigen. Die Amplituden $\mathfrak{A}_{CA}$ bzw. $\mathfrak{A}_{CB}$ sind dann nur insofern voneinander verschieden, als sie zu verschiedenen Teilniveaus von C und A bzw. B gehören, und wir können annehmen, daß die Mittelwerte der cos in diesem Falle nicht wesentlich voneinander abweichen. Beim Bilden der Verhältnisse werden sich dann diese Mittelwerte zusammen mit $\mathfrak{E}$ fortheben, so daß sich ihre Kenntnis wie die von $\mathfrak{E}$ erübrigt. Ebenso heben sich dabei die meist nur ungenau oder gar nicht bekannten Verhältnisse der absoluten Größen von $\mathfrak{A}_{CA}$ und $\mathfrak{A}_{CB}$ weg, so daß man zur Berechnung der Intensitätsverhältnisse des Multipletts AB nur die bekannten Frequenzen und relativen Intensitäten der Mehrfachübergänge AC und CB zu benutzen hat.

Ein sehr günstiges Beispiel zur experimentellen Prüfung dieser Überlegungen ist das Silberdublett $2\,^2P - 3\,^2P$. Sämtliche vier möglichen Kombinationen treten im Lichtbogen bei hohen Stromstärken auf und sind sehr gut voneinander separiert. Der Lichtbogen wurde zwischen Metallelektroden erzeugt, wobei für die verschiedenen Aufnahmen die Stromstärken zwischen 8 und 15 Amp., die Belichtungszeiten zwischen 20 Sekunden und 2 Minuten lagen. Die Linien wurden mit einem großen Hilgerschen Spektrographen auf Ilford „panchromatic plates" photographiert und die Schwärzungsmarken nach der Methode der Spaltbreitenvariation angebracht. Photometriert wurde mit einem Mollschen Mikrophotometer. Der unvermeidliche, hier besonders starke kontinuierliche Grund verhinderte eine Intensitätsmessung der schwächsten Komponente $2\,^2P_{3/2} - 3\,^2P_{1/2}$.

In Tabelle 1 sind in der ersten Spalte die Mittelwerte der Messungen eingetragen. Für das Verhältnis der beiden am besten zu messenden stärksten Linien beträgt der Meßfehler ungefähr 10%, für das der schwächeren Linien höchstens 20%.

Tabelle 1.

		$J_{exp.}$	$J_{ber.}$
$2\,^2P_{3/2} - 3\,^2P_{3/2}$	5545,9 Å	100	100 (100)
$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$	5333,7 Å	12,8	13,7 (10,5)
$2\,^2P_{1/2} - 3\,^2P_{3/2}$	5276,5 Å	8,5	5,5 (7,0)
$2\,^2P_{3/2} - 3\,^2P_{1/2}$	5608,9 Å	schwach	1,7 (1,2)

Das Niveau C in (1) ist hier der $3\,^2D$-Term des Ag, der sehr dicht oberhalb des $3\,^2P$-Terms liegt. Das Intensitätsverhältnis der Übergänge $3\,^2P - 3\,^2D$ ist aus diesem Grunde nicht zu messen, es beträgt nach den Summenregeln 1 : 9 : 5. Das gleiche sollte für die Übergänge $3\,^2P - 3\,^2D$ zu erwarten sein. Das Experiment liefert aber für diese gut zu messenden Linien den abweichenden Wert 1 : 12,5 : 8,5*, und da in (1) die experimentellen Werte eingesetzt werden müssen, so bleibt die Frage nach dem wahren Verhältnis der Übergänge $3\,^2P - 3\,^2D$ offen. Der Verfasser hat deshalb zwei Berechnungen durchgeführt, eine unter der Annahme, daß die Übergänge $3\,^2P - 3\,^2D$ das gleiche anomale Verhältnis aufweisen wie die Linien $2\,^2P - 3\,^2D$ (erste Zahlenreihe der letzten Spalte in Tabelle 1), die zweite unter der Voraussetzung der strengen Gültigkeit der Summenregeln für jene Übergänge (eingeklammerte Zahlen). Die erste Annahme liefert für das Verhältnis der beiden stärksten und daher am genauesten zu messenden Linien sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Übereinstimmung ist aber auch für die schwächeren Komponenten zum mindesten qualitativ als sehr befriedigend anzusehen**.

Um einen experimentellen Beweis für die Voraussetzung zu erbringen, daß $\mathfrak{E}$ sich beim Bilden der Verhältnisse $|\mathfrak{M}(AB)|^2$ heraushebt, wurde das Verhältnis der Intensitäten von $2\,^2P_{3/2} - 3\,^2P_{3/2}$ und $2\,^2P_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$ bei einem Druck von 14 cm gemessen. Hierbei mußte die Belichtungszeit bei gleicher mittlerer Stromstärke und Bogenlänge auf das Fünfzehnfache der bei Atmosphärendruck benötigten gesteigert werden. Während diese starke Abhängigkeit der absoluten Intensitäten vom Druck auf den Charakter dieser Linien als erzwungener Dipolübergänge hinweist, ergab sich für das Intensitätsverhältnis der beiden Linien der Wert 100 : 13,2, also innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche Zahl wie bei Atmosphärendruck. Die inneren Felder haben also innerhalb des angegebenen Bereichs keinen Einfluß auf die Intensitätsverhältnisse der Linien.

Tabelle 2.

	$3\,^2P_{1/2}$	$3\,^2P_{3/2}$
$2\,^2P_{1/2}$	12,8	8,5
$2\,^2P_{3/2}$	$< 8{,}5$	100

* S. Sambursky, Proc. Amsterdam **33**, 1025, 1930.

** Der noch unbekannte verkehrte ^2D-Term von Ag, der die Intensitätsstörungen von $2\,^2P - 3\,^2D$ verursacht (siehe die Arbeit des Verfassers a. a. O.), liegt aller Wahrscheinlichkeit nach höher als $2\,^2P$. Seine Kombinationen mit den ^2P-Termen scheinen außerordentlich schwach zu sein, so daß ihre Beiträge zu den Intensitäten von $2\,^2P - 3\,^2P$ zu vernachlässigen sein dürften.

Schreibt man die relativen Intensitäten in der Weise auf, wie es Tabelle 2 zeigt, so erkennt man sofort, daß die Summenregeln für dieses Multiplett in keiner Weise erfüllt sind. In der Tat kann die Gültigkeit der Summenregeln *nur für spontane Übergänge* postuliert werden, einerlei ob diese Dipol- oder höheren Multipolcharakter haben. Wäre unser Dublett spontaner Quadrupolstrahlung zuzuschreiben, so müßten gemäß den Rubinowiczschen Formeln der Übergang $2\,^2P_{1/2} - 3\,^2P_{1/2}$ verschwinden und alle anderen Übergänge von gleicher Intensität sein*; die Summenregel wäre dann gewahrt.

Da im soeben behandelten Falle die Frage nach dem Strahlungscharakter der Übergänge durch Betrachtung ihrer relativen Intensitäten zu entscheiden war, ist man versucht, die Aufgabe allgemeiner zu formulieren: kann aus den Intensitätsverhältnissen der Komponenten verbotener Multipletts geschlossen werden, ob spontane Quadrupolstrahlung oder erzwungene Dipolstrahlung vorliegt? Wir wollen uns auf Dubletts beschränken und den Fall $\Delta l = 2$ behandeln.

Wie bereits erwähnt wurde, sind für spontane Quadrupolstrahlung die Summenregeln streng erfüllt. Aus ihnen ergibt sich für Übergänge $l \longrightarrow l + 2$ (innere Quantenzahlen $j - 1, j$ und $j + 1, j + 2$) untenstehendes Intensitätsschema (Tabelle 3).

Tabelle 3.

l \ $l+2$	$2j+3$	$2j+5$
$2j-1$	$\frac{(j+2)\,2j-1)}{2}$	0
$2j+1$		$j\,(2j+5)$

Für Dipolübergänge, die durch innere Felder erzwungen werden und deren Mechanismus wir uns allgemein mittels der Kramers-Heisenbergschen Dispersionsformel erklärt denken wollen, können natürlich solche streng quantitativen Gesetze nicht aufgestellt werden, wie ein Blick auf (1) lehrt, worin doch die von Fall zu Fall verschiedenen Frequenzen eingehen. Man kann jedoch auch hier zu allgemein gültigen Formulierungen gelangen, wenn man einige einschränkende Voraussetzungen macht, die in der Praxis fast immer gegeben sind.

---

* ZS. f. Phys. **65**, 662, 1930. Die Formel für $W^{j\,l}_{j\,l}$ a. a. O. S. 670 ist mit einem kleinen Schönheitsfehler behaftet: sie nimmt für $l = 1$ und $j = {}^1/_2$ den Wert 0/0 an. Durch geeignete Umformung kann man jedoch zeigen, daß der Ausdruck verschwindet.

Es sei angenommen, daß

1. nur *ein* Niveau C in Frage kommt, über das summiert wird,

2. ν_{CB} groß ist gegen ν_{AC},

3. die Aufspaltung des Terms C (Quantenzahl $l+1$), und a fortiori die von A (Quantenzahl $l+2$), klein ist gegen ν_{AC}.

Man kann dann leicht aus (1) und durch Anwendung der Summenregeln auf die erlaubten Übergänge AC und CB die relativen Intensitäten J der drei nicht verschwindenden erzwungenen Übergänge A_2B_2, A_1B_2, A_1B_1 berechnen. Da es sich nur um Dubletts handelt, lassen sich die J als Funktionen von j allein schreiben.

Wir erhalten (Proportionalitätskonstanten sind fortgelassen)

$$\left.\begin{aligned} A_2B_2 &= J_{l,j}^{l+2,j+2} = j(j+1)(2j+3)(2j+5), \\ A_1B_2 &= J_{l,j}^{l+2,j+1} = (2j+1)(2j+3)-1+2\sqrt{j(2j+3)[(j+1)(2j+3)-1]}, \\ A_1B_1 &= J_{l,j-1}^{l+2,j+1} = [j(2j+1)-1][(j+1)(2j+3)-1]. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Aus den Formeln (2) lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die erzwungene Dipolstrahlung liefert unter den gemachten Voraussetzungen *dieselbe Reihenfolge der Intensitäten* für die Komponenten eines Dubletts, wie sie für spontane Quadrupolstrahlung aus den Summenregeln folgt (siehe Tabelle 3).

2. Für wachsende l läßt sich diese Aussage verschärfen: der Unterschied zwischen den stärksten Komponenten A_2B_2 und A_1B_1 wird immer geringer, während A_1B_2 immer mehr hinter ihnen zurückbleibt.

Die zweite Aussage kann auch so formuliert werden: *Für wachsende l sind asymptotisch die Summenregeln erfüllt.*

Ob sich diese Aussagen für beliebige Multipletts verallgemeinern lassen, muß noch untersucht werden. Für Übergänge $^3P - {}^3F$ z. B. erhält man durch Rechnung Verhältnisse, die für die stärkeren Komponenten zufällig nicht sehr von den nach den Summenregeln zu erwartenden abweichen. Die Messungen von Ornstein und Burger* am Cd-Triplett $2\,{}^3P - 4\,{}^3F$ bestätigen dies.

Für die experimentelle Bestätigung der Formeln (2) sind die Übergänge $^2S - {}^2D$ nicht sehr geeignet. Für $j = \frac{1}{2}$ erhält man nämlich aus (2) für das Verhältnis $^2S_{1/2} - {}^2D_{5/2} : {}^2S_{1/2} - {}^2D_{3/2}$ den Wert 1,35, der innerhalb der Fehlergrenzen, die bei diesen Messungen ziemlich weit gesteckt sind, mit dem von den Summenregeln geforderten Verhältnis 3 : 2 übereinstimmt. Es kann daher z. B. durch Messung des Intensitätsverhältnisses

* L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Die Naturwissensch. **15**, 32, 1927.

der Linien $1\,^2S_{1/2} - 3\,^2D_{5/2,\,3/2}$ bei den Alkalien* nicht entschieden werden, ob spontane Quadrupolstrahlung oder erzwungene Dipolstrahlung vorliegt. Als ultima ratio für diese Entscheidung bleibt hier, sowie bei verbotenen Singulettlinien, der Zeemaneffekt, der aber, wie von anderer Seite gezeigt wird**, in der von Rubinowicz empfohlenen transversalen Beobachtung praktisch nicht immer ein sicheres Mittel darstellt, um den Strahlungscharakter einer verbotenen Linie zu erkennen.

Viel besser lassen sich die Formeln (2) in den beobachtbaren Fällen (nicht zu große l) an zusammengesetzten Dubletts prüfen ($j \geqq \frac{3}{2}$) in (2). Für $^2P - {}^2F$ z. B. haben wir zu erwarten

	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$
$^2P_{1/2}$	7	—
$^2P_{3/2}$	2	12

bei Quadrupolstrahlung,

	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$
$^2P_{1/2}$	4,65	—
$^2P_{3/2}$	3	12

bei erzwungener Dipolstrahlung.

Wenn der ^2F-Term nicht aufgelöst ist, haben wir zu erwarten: 2 : 1 im ersten Falle und 3,2 : 1 im zweiten Falle; die Unterschiede sind also erheblich.

Es wurden daher die relativen Intensitäten des Cu-Dubletts $2\,^2P - 4\,^2F$ gemessen, bei dem alle früher gemachten Voraussetzungen erfüllt sind. Die Komponenten sind: $2\,^2P_{3/2} - 4\,^2F_{7/2}$, $\lambda = 4056{,}78$; $2\,^2P_{3/2} - 4\,^2F_{5/2}$, $\lambda = 4056{,}38$; $2\,^2P_{1/2} - 4\,^2F_{5/2}$, $\lambda = 4015{,}8$***. Die Linien konnten bei einer Stromstärke des Lichtbogens von 7 bis 8 Amp. in dreistündiger Expositionszeit in der zweiten Ordnung des 6 m-Gitters des hiesigen Instituts photographiert werden. Es wurden Ilford „special rapid plates" benutzt, wobei auf der zweiten Hälfte derselben Platte die Schwärzungsmarken nach der Methode der Spaltbreitenvariation mit einem kleinen Fuessschen Spektrographen aufgenommen wurden. Die Linien sind durch den inneren

* J. Taylor, Phil. Mag. **5**, 166, 1928, findet für K in Emission den Wert 1,5. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **57**, 387, 1929, mißt bei Cs in Absorption 1,4.

** G. P. Ittmann u. H. C. Brinkman, Die Naturwissensch. **19**, 292, 1931.

*** Der $4\,^2F$-Term liegt verkehrt; siehe S. Sambursky, Die Naturwissensch., im Erscheinen.

Starkeffekt besonders auffallend nach der kurzwelligen Seite hin verbreitert. Deshalb schien eine Messung der Scheitelintensitäten nicht angängig, sondern es mußten die Totalintensitäten miteinander verglichen werden. Mit Hilfe der Schwärzungskurve wurden die Intensitätsprofile der Linien gezeichnet und die Flächeninhalte mit dem Planimeter bestimmt. Da die Profile von 4056,78 und 4056, 38 nicht ganz voneinander geschieden waren, wurde ihre Summe mit der von 4015,8 verglichen. Es ergab sich ein Verhältnis von $(3{,}4 \pm 0{,}3) : 1$, das mit dem nach obigem für erzwungene Dipolstrahlung zu erwartenden Verhältnis $3{,}2 : 1$ innerhalb der Meßfehler übereinstimmt. Dies Ergebnis erweist demnach den Strahlungscharakter von Cu $2\,^2P - 4\,^2F$ und stützt gleichzeitig die Formeln (2).

Der Verfasser möchte Herrn Prof. L. S. Ornstein für die erwiesene Gastfreundschaft in seinem Institut und die dauernde Anteilnahme an seiner Arbeit seinen herzlichen Dank aussprechen.

Die Intensitätsverteilung in den Rayleighlinien organischer Flüssigkeiten.

Von **J. Weiler** in Freiburg i. Br.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Februar 1931.)

Es wird die Intensitätsverteilung in den Rayleighlinien organischer Flüssigkeiten bestimmt. Für die Erklärung der Kurvenform werden verschiedene Möglichkeiten diskutiert. Die Arbeit bringt im Zusammenhang damit eine Zusammenfassung und Kritik der hierüber vorliegenden Arbeiten anderer Autoren.

Im Streuspektrum jedes Körpers beobachtet man außer den Frequenzen der Kombinationsstreuung, die einer verhältnismäßig großen Frequenzänderung von einigen 100 cm^{-1} bis etwa 3000 cm^{-1} in Wellenzahlen entsprechen, in unmittelbarer Nähe der primär eingestrahlten Frequenz eine mehr oder minder ausgedehnte kontinuierliche Strahlung, die einen Frequenzbereich bis etwa 200 cm^{-1} nach beiden Seiten der Primärlinie umfaßt. Dem Beispiel von C. Manneback* folgend, wollen wir im folgenden kurz diese verbreiterten Streulinien als Rayleighlinien bezeichnen. Seit ihrer Beobachtung von C. V. Raman und K. S. Krishnan**, sowie von J. Cabannes und P. Daure***, sind sie mehrfach untersucht worden. Besonders eingehend befaßte sich mit ihnen W. Gerlach****, der mit einem Spektralapparat mittlerer Auflösung arbeitete, und E. Gross†, welcher mit einem Stufengitter (30 Stufen) in nächster Nähe der Primärlinien beobachten konnte. Über relative Intensitätsmessungen für einige organische Flüssigkeiten konnte von dem Verfasser†† an anderer Stelle kurz berichtet werden.

Während von sämtlichen Forschern noch keine einheitliche Erklärung für diese Strahlung gegeben wird, scheint es nach den Versuchen Ramans und des Verfassers, sowie beim Betrachten der in großer Zahl veröffentlichten Abbildungen von Streuspektren††† sicher zu sein, daß die Intensität

---

* C. Manneback, ZS. f. Phys. **62**, 224, 1930.
** C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 23, 1929; Nature **122**, 882, 1929.
*** J. Cabannes u. P. Daure, C. R. **186**, 1533, 1928.
**** W. Gerlach, Ann. d. Phys. (5) **1**, 301, 1929.
† E. Gross, ZS. f. Phys. **63**, 685, 1930; Nature **126**, 201, 400, 1930.
†† J. Weiler, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 29, 1930.
††† R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 583, 1929.

dieser Verbreiterung mit der molekularen Anisotropie gleichlaufend ist, so daß also nach den Erfahrungen der molekularen Lichtzerstreuung, die für alle Körper endliche Depolarisationsgrade ergaben*, diese Verbreiterung allgemein für streuende Moleküle zu erwarten ist. Von der üblichen Auffassung ausgehend, daß die modifizierten Linien des Streuspektrums den inneren Schwingungen des Moleküls zuzuordnen sind, ist von C. Manneback auf Grund der Kramer-Heisenbergschen Dispersionstheorie die Intensitätsgleichung einer Rayleighlinie für zweiatomige Moleküle abgeleitet worden. Diese ergibt eine Abhängigkeit mit dem Quadrat der optischen Anisotropie, und daß für größere Quantenzahlen der Rotationsfeinstruktur nur noch der Boltzmannsche Gewichtsfaktor für die Ausgangsniveaus maßgebend ist. Als Bestätigung für sein Ergebnis werden von Manneback die Resultate von F. Rasetti** für H_2 herangezogen.

Von J. Cabannes und Y. Rocard*** ist darauf hingewiesen worden, daß auch auf klassischer Grundlage das Auftreten der Ramanlinien und die Verbreiterung der Rayleighlinien gedeutet werden kann. Überlagern sich der primären Frequenz die inneren Schwingungen des Moleküls, so ist dies die Ursache für $2n$ Schwingungen, die um die Frequenz der betreffenden Eigenschwingung nach Rot und Violett verschoben erscheinen. (n bedeutet die Zahl der möglichen Molekülschwingungen.) Die kleineren Rotationsschwingungen werden sich in unmittelbarer Nähe der Primärlinien bemerkbar machen. Eine folgerichtige Durchführung dieser klassischen Anschauungsweise bedeutet es, in unmittelbarer Nähe der eingestrahlten Linie auch eine Stoßverbreiterung im Sinne der Lorentzschen Theorie zu erwarten.

Von L. Landsberg, G. Mandelstam und M. Leontowitsch**** stammt der interessante Versuch ebenfalls auf klassischer Grundlage, die geringe Frequenzänderung der Streustrahlung durch die Dichteschwankungen der nach P. Debye† in jedem Körper immer auftretenden elastischen Wärmewellen zu erklären.

Von W. Gerlach wird eine bestimmte Erklärung vermieden und lediglich von der Breite der Rayleighlinien auf die Breite der ultraroten Banden geschlossen.

---

* J. Cabannes, La diffusion moléculaire de la lumière, Paris 1928.
** F. Rasetti, Phys. Rev. **34**, 367, 1930.
*** J. Cabannes, Y. Rocard, C. R. **186**, 1107, 1201, 1928.
**** L. Mandelstam, G. Landsberg u. M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **60**, 334, 1930.
† P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.

Um eine Diskussion der erwähnten Erklärungsweisen zu ermöglichen, schien es wünschenswert, durch eine Intensitätsmessung in den Rayleighlinien die Gerlachschen Versuche zu wiederholen und zu vervollständigen.

Versuchsanordnung. Als Lichtquelle wurde eine Quarzquecksilberlampe von W. C. Heraeus benutzt, die horizontal neben dem Streugefäß aufgestellt war. Sie brannte während der langen Versuchsdauer ohne Wartung befriedigend konstant mit etwa 2,5 Amp. Belastung.

Als Streugefäße wurden im ganzen drei benutzt, von denen zwei von der gleichen Bauart waren. Diese ist schon mehrfach beschrieben* worden. Im vorliegenden Falle war das Streugefäß aus Jenaer Geräteglas mit plan aufgeschmolzenem Fenster, durch welches die Streustrahlung beobachtet wurde. Die der Lichtquelle abgekehrte Hälfte war versilbert, wodurch die Intensität so verstärkt wurde, daß nach etwa ein- bis zweistündiger Belichtung eine meßbare Schwärzung der Verbreiterung und der stärksten Ramanlinien auf der Platte erschien. Das Streugefäß war noch mit einem Kühlmantel aus Glas umgeben und von Leitungswasser umflossen, wodurch die Temperatur auf etwa 14 bis 15° C konstant gehalten werden konnte (Fig. 1).

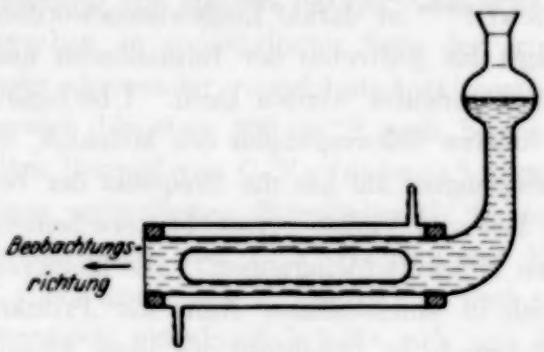


Fig. 1.

Das zweite Streugefäß bestand aus zwei gekreuzten Röhren. Diese Form, wie sie schon früher oft zur Beobachtung der molekularen Lichtzerstreuung, besonders bei der Untersuchung von Gasen verwendet wurde, hat den Vorteil, die zu untersuchende Leuchterscheinung vor einem absolut „schwarzen" Hintergrund beobachten zu können. Das Streugefäß war noch mit einer Schicht von Schellack und Ruß überzogen und während des Versuchs in einem lichtdichten Kasten untergebracht. Die Verschlußplatten des Gefäßes waren ebenfalls plan aufgeschmolzen**. Über sie wurden zwei innen geschwärzte Metallrohre gestreift, die aus dem Kasten herausragten. Das weitere Rohr (40 mm) war der Lichtquelle zugekehrt. In ihm befand sich eine Sammellinse, die den mittleren Teil des Quecksilberlichtbogens in der Mitte des Streugefäßes abbildete. Das Bild wurde durch den seitlichen Ansatz (20 bis 15 mm) beobachtet oder mit einer Linse auf

* Cl. Schaefer u. F. Matossi, Der Ramaneffekt. Berlin 1930. S. 19.

** Die sachgemäße Ausführung des Streugefäßes verdanke ich dem freundlichen Entgegenkommen der Firma „Jenaer Glaswerk Schott & Gen.".

den Spalt des Spektralapparats gesammelt, so daß die Kollimatorlinse von dem Streulicht voll ausgefüllt war (Fig. 2).

Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in das Streugefäß nach vorhergehender sorgfältiger Reinigung hineindestilliert und dann sofort mit einem Glasschliff verschlossen. Bei der Füllung des zweiten Streugefäßes, mit dem eine Kontrollaufnahme gemacht wurde, wurde mit besonderer Sorgfalt verfahren. Die beiden umgebogenen Teile des Streugefäßes besaßen zwei Glashähne, die nach beendigter Destillation sofort geschlossen wurden. Die Destillationsapparatur war ganz aus Glas und durch einen Glasschliff mit dem Streugefäß verbunden*.

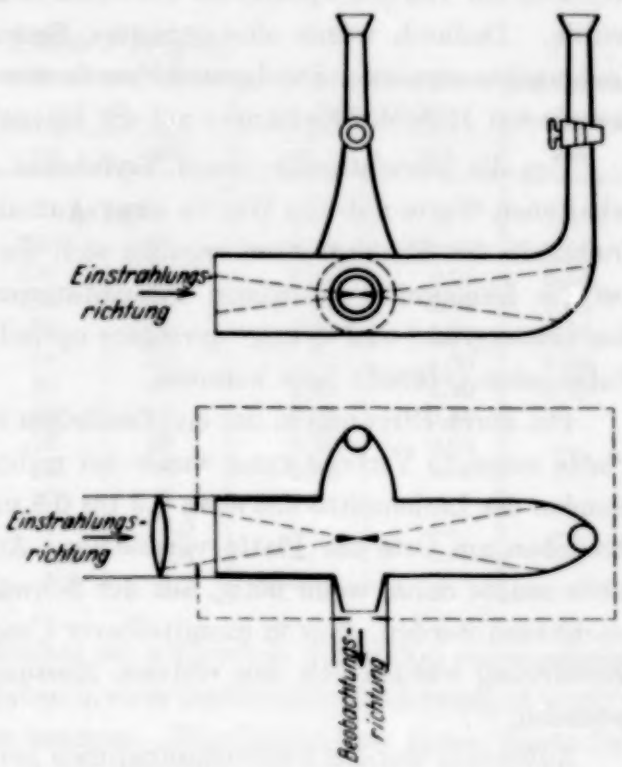


Fig. 2.

Der benutzte Spektralapparat war ein Drei-Prismenspektrograph der Firma Steinheil in München. Er besitzt eine Auflösung von 6,5 Å/mm bei 4046 Å, 10 Å/mm bei 4358 Å und 27 Å/mm bei 5461 Å. Die bei den Versuchen benutzte Spaltbreite betrug 0,05 bis 0,06 mm, so daß etwa ein Auflösungsvermögen von $(\lambda/\Delta\lambda)$ 12500 bei 4046 Å und 8500 bei 4358 Å erreicht wurde.

Als Platten wurden die lichthoffreien Plattensorten „Andresa Isolar" der Agfa und „Color Braun" von Westendorp & Wehner verwendet. Die Aufnahmen wurden in einer fünffach verdünnten Lösung von Metolhydrochinon mit geringem Bromkalizusatz entwickelt und in saurem Fixierbad fixiert.

---

* Während für Benzol und Cyclohexan die handelsüblichen Produkte von Merk (Bez. pa.) benutzt wurden, verdanke ich die synthetische Herstellung von Cyclohexen und Cyclopentan der freundlichen Vermittlung von Herrn Prof. W. Hückel und Herrn Dr. R. Signer.

Versuchsmethode. Auf eine Platte wurden eine oder zwei Aufnahmen des Streuspektrums gemacht und oben und unten ein Satz von Intensitätsmarken nach der Vorschrift von H. B. Dorgelo* aufgedruckt. Der zur Lichtschwächung benutzte Graukeil von Zeiss-Ikon hatte vier Abstufungen (1 : 3,75 : 11,5 : 37,5 : 115). Dieser wurde auch dazu benutzt, um während der Aufnahme eines Streuspektrums einen Teil des Spaltes abzudecken, wodurch ein Teil des Spektrums um einen bekannten Betrag abgeschwächt wurde. Dadurch wurde eine genauere Bestimmung der Schwärzung der Linienmitte erreicht. Die Intensitäten in den verbreiterten Linien wurden jeweils mit Hilfe der Eichkurve auf die Intensität der Linienmitte bezogen.

Um die Berechtigung dieses Verfahrens zu beweisen, wurden die so erhaltenen Werte mit den Werten einer Aufnahme mit Gefäß II verglichen. Innerhalb der Fehlergrenzen ergaben sich die gleichen Werte, so daß die auf die Linienmitte bezogenen Intensitätswerte nicht beträchtlich durch den Hintergrund und etwaige geringere optische Reinheit der untersuchten Substanzen gefälscht sein konnten.

Die durch Streuung in der empfindlichen Schicht der photographischen Platte erzeugte Verbreiterung wurde bei mehreren Aufnahmen durch Ausblenden der Linienmitte mit etwa 0,5 bis 0,8 mm breiten schwarzen Papierstreifchen am Orte der Platte vermieden. Auf die Intensität der Linienmitte mußte dann, wenn nötig, aus der Schwächung von 4078 und 4347 Å geschlossen werden. Nur in unmittelbarer Umgebung der mittleren starken Schwärzung wurden von den ersteren Messungen abweichende Ergebnisse gefunden.

Außerdem wurden Kontrollaufnahmen gemacht, indem in dem Streugefäß Salmiaknebel erzeugt wurden, um die Breite der Primärlinien in Rechnung zu ziehen, sowie störende Reflexe des Spektralapparats, die sich aber erst bei größeren Belichtungszeiten bemerkbar machten, bei den erhaltenen Photometerkurven zu berücksichtigen.

Die Aufnahmen wurden mit einem selbstregistrierenden Kochschen Mikrophotometer im Übersetzungsverhältnis 1 : 40 photometriert und an Hand einer Eichkurve in Schwärzungen umgerechnet. In der benutzten Schaltung betrug der Ausschlag des Elektrometers 150 Skalenteile für den gesamten Schwärzungsbereich bei einem Photometerspalt von 0,03 mm am Orte der Platte. Die Ausmessung eines Photogramms mit einem Zentimetermaßstab mit Millimeterteilung war wegen des großen Übersetzungsverhältnisses genügend genau.

---

* H. B. Dorgelo, Phys. ZS. **13**, 206, 1923.

Versuchsergebnisse. In Tabelle 1, Spalte 2 bis 5 sind die Versuchsergebnisse an Benzol für die Linie 4047 angegeben. Die Werte sind durch Mittelwertbildung aus einer großen Anzahl von Messungen gebildet, bei denen die Belichtungszeit im Verhältnis 1 : 20 verändert wurde. Dadurch wurde es erreicht, daß Meßwerte für jeden Abstand $\Delta\nu$ von der Linienmitte aus dem linearen Teil der Schwärzungskurve gewonnen werden konnten.

Tabelle 1 (Fig. 3).

$\Delta\nu$	log J		J		log J (B_1)		log J (B_2)
cm^{-1}	rot	viol.	rot	viol.	rot	viol.	rot
0	4		10 000		—	—	—
10	2,85	2,75	750	560	2,05	2,12	2,17
20	2,40	2,25	250	180	2,25	2,25	2,24
30	2,10	1,85	125	70	2,20	2,15	1,97
40	1,95	1,75	80	56	2,00	1,90	1,50
50	1,75	1,50	64	32	1,75	1,55	0,90
60	1,60	1,35	40	23	1,35	1,10	0,10
70	1,45	1,20	28	16	0,90	0,60	—
80	1,25	1,00	18	10	0,30	— 0,05	—
90	1,15	0,90	14	8	— 0,60	—	—
100	1,00	0.70	10	5	—	—	—
110	0,85	0,55	7	3,5	—	—	—
120	0,65	0,40	4,5	2,5	—	—	—
130	0,45	0,10	2,8	1,2	—	—	—

Die Intensität der Linienmitte ist willkürlich mit 10000 angenommen worden und die Intensitätsangaben in einer bestimmten Entfernung $\Delta\nu$ cm^{-1} von der Linienmitte auf diese bezogen. Die Genauigkeit dieser Werte für die logarithmischen relativen Intensitätsangaben beträgt $\pm 0{,}1$, da die Bestimmung der maximalen Intensität eine Ungenauigkeit von etwa $\pm 0{,}05$ verursacht. Die Werte für den Intensitätsverlauf können ebenfalls auf $\pm 0{,}05$ genau bestimmt werden.

Die geringere Verbreiterung nach Violett ist deutlich zu erkennen. Das für größere $\Delta\nu$ anwachsende Intensitätsverhältnis (J rot : J viol.) ist gerade noch außerhalb der Fehlergrenzen zu erkennen. Der Intensitätsabfall ist ein nahezu exponentieller.

Die Bestimmung der Intensitätsverteilung für 4358 Å ergibt auf die Linienmitte bezogen um etwa 0,1 für den log der Intensität geringere Werte. Die Meßgenauigkeit reicht hier nicht dazu aus, sichere Angaben zu machen. Jedenfalls zeigt es sich, daß die beobachtete stärkere Verbreiterung an 4358 Å nur auf die größere Intensität der Primärlinie zurückzuführen ist, während in Wirklichkeit die Intensität in einem bestimmten

Abstand $\Delta\nu$ von der Linienmitte ungefähr gleich, eher 0,1 bis 0,2 für log J, geringer ist als die Intensität der Verbreiterung im gleichen Abstand von 4047 Å.

Für die Linie 5641 Å ergibt sich eine wesentlich geringere Verbreiterung. Die Werte für gleiche $\Delta\nu$ sind um etwa 0,65 für den log J kleiner. Die in der Umgebung von 5461 Å beobachtete Schwärzung ist überhaupt so gering, daß sie auf der Mehrzahl der gemachten Aufnahmen (obwohl die Platte eine genügend große Empfindlichkeit im Grün hatte) unmeßbar klein blieb. Es ließe sich dagegen leicht die Verbreiterung angeben, wenn diese die gleiche wie im Falle der Streulinie 4047 Å wäre, und aus den Versuchen einwandfrei der Schluß ziehen, daß diese nicht erreicht wird.

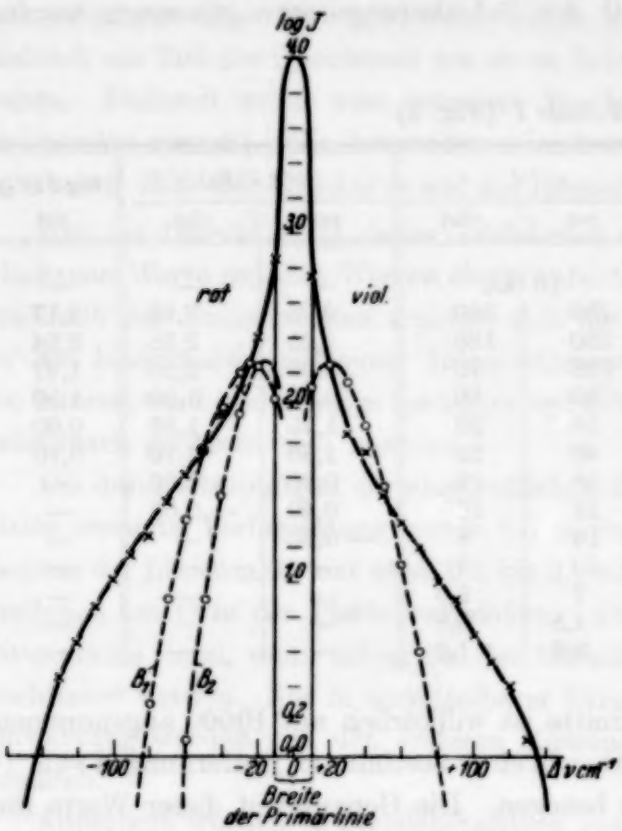


Fig. 3.

Damit ist experimentell der Beweis erbracht, daß die Verbreiterung eine Funktion der erregenden Frequenz ist, was durch die Frequenzabhängigkeit der molekularen Polarisierbarkeit leicht zu verstehen wäre und auf eine Resonanzstelle im Ultraviolett für Benzol hindeuten würde.

Mit der gleichen Methode wurden außer bei Benzol die Verbreiterung der Rayleighlinien für Cyclohexan, Cyclohexen und Cyclopentan untersucht. Die Substanzen wurden deshalb gewählt, weil in dieser Reihenfolge die optische Anisotropie abnimmt*. Das Trägheitsmoment ist dagegen für die gewählten Substanzen annähernd gleich, so daß die durch dieses bedingte verschiedene Breite des Rotationsspektrums zu vernachlässigen ist.

Die Messungen ergaben, daß die Verbreiterung der Streulinien mit der Verringerung der optischen Anisotropie ebenfalls bedeutend geringer wurden.

---

* J. Cabannes, l. c. S. 181. Siehe auch bei K. L. Wolf, G. Briegleb u. A. Stuart, ZS. f. phys. Chem. (B) **6**, 163, 1929.

Für Cyclohexen, bei welchem für die Verbreiterung ein gut meßbarer Betrag erreicht wurde, konnte eine genaue Messung durchgeführt werden. Siehe dazu Fig. 4, Gefäß I. Belichtung 24 Stunden. Die Mitte der Primärlinie (4358 Å) ist ausgeblendet. Die Werte für Violett sind nicht angeführt. Sie müssen wegen der beiden Queckbilberlinien 4347 und 4339 Å durch Extrapolation gewonnen werden, wodurch eine genaue Messung erschwert wird. Es ergibt sich für gleiche $\Delta\nu$ nicht ein konstantes Intensitätsverhältnis, wie es nach Manneback wenigstens für zweiatomige Moleküle gefordert wird. Außerdem wächst die Intensität für verschieden stark anisotrope Moleküle stärker als mit dem Quadrat der Anisotropie. Die schwächer verbreiterte Linie zeigt einen steileren Intensitätsabfall, so daß es nicht möglich ist, einen Proportionalitätsfaktor für das Intensitätsverhältnis verschiedener streuender Substanzen anzugeben. Dagegen ergibt sich aus Fig. 4, daß die Intensitätskurve für Cyclohexen aus der von Benzol erhalten werden kann, indem man letztere um $45 \pm 2\,\mathrm{cm}^{-1}$ nach kleineren $\Delta\nu$-Werten verschiebt. Dieses Ergebnis gilt in gleicher Weise für 4047 Å und für die violette Seite der Verbreiterung.

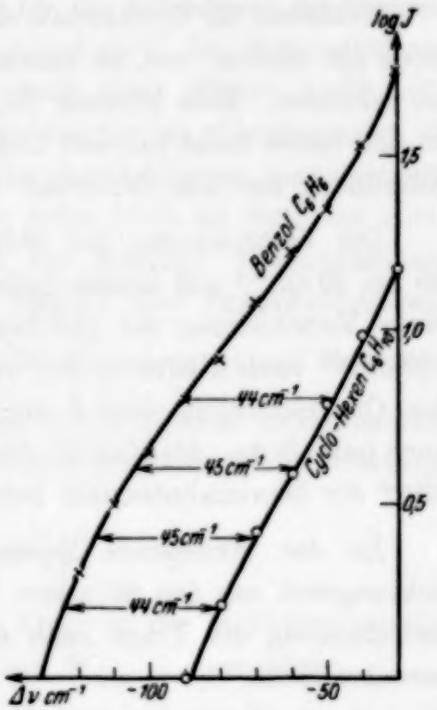


Fig. 4.

Tabelle 2.

cm⁻¹	log J (rot)		$\log \frac{J\,C_6H_6}{J\,C_6H_{10}}$
	C_6H_6	C_6H_{10}	
—	—	—	—
30	1,75	1,17	0,58
40	1,53	0,98	0,55
50	1,36	0,78	0,58
60	1,22	0,58	0,64
70	1,08	0,42	0,66
80	0,92	0,21	0,71
90	0,80	0,00	0,80
100	0,65	— 0,20	0,85
110	0,50	— 0,45	0,95
120	0,30	—	—

Auch an Cyclohexan, dessen Verbreiterung bedeutend geringer ist, konnte dieses Ergebnis bestätigt werden. Die gleiche Intensität wie für nie verbreiterte Strahlung des Benzols ergibt sich für um $90 \pm 5\,cm^{-1}$ dach kleineren Werten von $\Delta\nu$ verschobene Werte.

Während für Cyclohexan eine Verbreiterung bis etwa 50 bis $60\,cm^{-1}$ noch gut meßbar war, ist eine solche für Cyclopentan nur noch qualitativ zu erkennen. Eine Messung ist, weil die beobachtete geringe Schwärzung in den ersten nicht lineraen Teil der Schwärzungskurve fällt, in dem eine Zuordnung nur sehr fehlerhaft ist, nicht möglich.

Die Verbreiterung hat sich für Cyclopentan auf einen Bereich von 30 bis $40\,cm^{-1}$ auf beiden Seiten der Primärlinie zusammengezogen, was einer Verschiebung der gleichen Intensität wie für Benzol, um 100 bis $110\,cm^{-1}$ nach kleineren $\Delta\nu$-Werten entsprechen würde. (Für die Breite der Quecksilberlinie 4047 Å ergab sich $10\,cm^{-1}$ und für 4358 Å $15\,cm^{-1}$ nach jeder Seite. Als Maß für die Breite gilt der Wert, für den die Intensität 10^{-4} der Maximalintensität betrug.

Da das vorliegende Beobachtungsmaterial eine Variation der Belichtungszeit um den 20fachen Betrag umfaßt, ist es möglich, dieses zur Entscheidung der Frage nach einer endlichen Grenze der Verbreiterung heranzuziehen.

In Tabelle 3 sind die Werte für $\Delta\nu_{max}$ für verschiedene Belichtungszeiten angegeben. Da der Einlauf der Schwärzungskurven ein sehr flacher ist, haben die Angaben eine Ungenauigkeit von $\pm 10\,cm^{-1}$.

Tabelle 3.

Belichtung		2 h	4 h	8 h	12 h	17 h	24 h	31 h	42 h
$\Delta\nu$ max									
4047 Å	rot . . .	136	140	150	155	150	—	—	—
	viol. . . .	120	128	133	134	140	145	152	165
4358 Å	rot . . .	142	145	170	180	195	185	200	215
	viol. . . .	134	135	150	155	180	175	195	200

Die Werte zeigen, daß eine scharfe endliche Grenze für eine Substanz nicht anzugeben ist. Daß die von Gerlach erhaltenen Photometerkurven eine solche anzudeuten scheinen, beruht darauf, daß die Schwärzungen am Rande der Linie in den ersten nicht linearen Teil der Schwärzungskurve der photographischen Platte fallen, so daß auch bei längerer Belichtung keine wesentlich stärkere Schwärzung erreicht werden kann.

Diskussion der Versuchsergebnisse. 1. Rotationsfrequenzen. Am naheliegendsten scheint es, als Ursache für die Verbreiterung der Primärlinien eines Streuspektrums die Aufnahme bzw. Abgabe der Anregungsenergie der Rotationszustände des Moleküls anzunehmen. Diese Erklärungsweise deckt sich mit derjenigen, wie sie allgemein für die Entstehung der übrigen Ramanlinien des Streuspektrums zugrunde gelegt wird. Ist diese Annahme richtig, so ist der Intensitätsverlauf innerhalb einer solchen nicht aufgelösten Rotationsbande, wenn wir thermodynamisches Gleichgewicht in der Flüssigkeit und gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten voraussetzen, leicht anzugeben. Für die Intensität einer jeden Linie ist dann nur noch der Boltzmannsche Gewichtsfaktor für das jeweilige Ausgangsniveau maßgebend. $W_j = B\,(j)\,(j+1)$ ist die Energie der Rotationsniveaus, j der Totalimpuls, $B = \frac{h}{8\pi c^2 J}$, J das Trägheitsmoment des Moleküls.

Die Intensität einer im Streuspektrum beobachtbaren Rotationslinie ist also, wenn die Anregung eines höheren Niveaus durch die Primärstrahlung erfolgt:

$$J_{(j)} = (2j+1)\,e^{-\frac{W(j)}{kT}}.$$

Für die entsprechende antistokessche Linie ist der Boltzmannsche Gewichtsfaktor für das höhere Energieniveau $W_{(j+2)}$ einzusetzen.

Der Übergang von einem niederen (j) zu einem höheren Niveau $(j+2)$ entspricht der Verbreiterung nach Rot (RR-Zweig). Die Übergänge $j \rightarrow j$ (QQ-Zweig) fallen sämtlich mit der Primärlinie zusammen und geben deswegen die Veranlassung zu einer „Intensitätsspitze" an der Stelle der unverschobenen Linie. Einem Übergang von einem höheren $(j \rightarrow 2)$-Niveau zu einem niederen (j) (PP-Zweig) entspricht die violette Seite der verbreiterten Rayleighlinie.

Von diesen einfachen Annahmen ausgehend ist die Intensitätsverteilung für zwei Werte des Trägheitsmoments ($J_1 = 92 \cdot 10^{-40}$ und $J_2 = 185 \cdot 10^{-40}$; $B_1 = 0{,}3\ \mathrm{cm}^{-1}$ und $B_2 = 0{,}15\ \mathrm{cm}^{-1}$) berechnet worden. Es darf wohl angenommen werden, daß die wahren Trägheitsmomente für sämtliche untersuchten Flüssigkeiten in diesen Bereich fallen.

Die Werte sind in Tabelle 1 (Spalte 8 bis 10) sowie in Fig. 3 eingetragen. Die maximale Intensität (sie liegt für B_1 bei $25\ \mathrm{cm}^{-1}$, für B_2 bei $15\ \mathrm{cm}^{-1}$) ist der beobachteten Intensität bei 25 cm--^{1} in beiden Fällen gleichgesetzt worden.

Aus den angegebenen Werten folgt ein von dem beobachteten völlig abweichender Intensitätsverlauf und vor allem eine wesentlich geringere

Verbreiterung. Für das größere Trägheitsmoment rückt die Verbreiterung näher an die Primärlinie.

Die beobachtete „Intensitätsspitze" könnte dem unverschobenen QQ-Zweig entsprechen und der „Breite" der Primärlinie gleichkommen.

Eine Erklärung dieser Diskrepanz durch die Annahme, daß für die höheren Rotationszustände größere Übergangswahrscheinlichkeiten bestehen, dürfte so lange willkürlich bleiben, bis die Verhältnisse beim Benzolmolekül näher geklärt sind. Jedenfalls zeigt das Experiment, daß die beobachtete Strahlung nicht allein den ungestörten Rotationsfrequenzen zugeschrieben werden kann.

2. Stoßverbreiterung. Cabannes und Rocard kommen auf theoretischem Wege zu der Ansicht, daß sich im Streuspektrum außer den Eigenschwingungen des Moleküls, durch die Stöße der Nachbarmoleküle während der Ausstrahlung eine Stoßverbreiterung der Primärlinie im Sinne der Lorentzschen Theorie bemerkbar machen müßte.

Nach dieser würde eine reine Stoßverbreiterung für die Intensität der Streulinien eine Fehlerkurve verlangen, wie sie bei den gewonnenen Meßresultaten ebenfalls nicht vorliegt. Allerdings würde die Stoßzahl in der Flüssigkeit der Größenordnung nach einen Wert ergeben, der einer Halbwertsbreite von der beobachteten Verbreiterung entsprechen würde*.

Auch die wechselnde Breite könnte nach der Theorie der Stoßverbreiterung mit der molekularen Anisotropie in Zusammenhang gebracht werden. Je größer diese ist, in desto größerer Entfernung könnte der Stoßpartner seine Störung auf die Ausstrahlung des Moleküls ausüben. Dagegen spricht die beobachtete Kurvenform und vor allem auch die unsymmetrische Verbreiterung gegen diese rein klassische Erklärungsweise. Die beobachtete Kurvenform scheint vielmehr darauf hinzuweisen, daß die der Änderung einer Rotationsquantenzahl entsprechenden Ramanlinien eine Stoßverbreiterung beim Streuakt in der Flüssigkeit erfahren. Diese scheint so bedeutend zu sein, daß sie im wesentlichen die Form der beobachteten Bande bedingt, dagegen scheint bei der Streuung der primären Frequenz, die einem Elektronensprung entspricht, sich eine solche nicht bemerkbar zu machen.

---

* $\overline{Z} = \sqrt{2} \cdot \pi \nu \delta^2 \bar{c}$. Ist $\overline{Z}$ die mittlere Stoßzahl, so ist $\nu_0' = 2\,\overline{Z}$ die Halbwertsbreite der Fehlerkurve. (ν Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter, δ der Durchmesser eines Moleküls, $\bar{c}$ die mittlere Geschwindigkeit eines Moleküls.) $\delta = 3 \cdot 10^{-8}$ cm; $\nu = 6{,}85 \cdot 10^{21}$; $\bar{c} = 2{,}8 \cdot 10^4$ cm/sec^{-1} Halbwertsbreite. Die Halbwertsbreite ν_0' ergibt sich zu ~ 50 cm^{-1} in Wellenzahlen.

Von B. Trumpy* und R. Minkowski** ist die unsymmetrische Verbreiterung von Atomlinien (in Absorption) in Zusammenhang gebracht worden mit den von O. Oldenberg*** beobachteten kontinuierlichen Spektren beiderseits der Quecksilberresonanzlinie 2537 Å bei Heliumzusatz.

Von O. Oldenberg**** ist darauf hingewiesen worden, daß grundsätzlich alle Kombinationsmöglichkeiten zwischen Strahlungsenergie (S), Anregungsenergie (A) und kinetischer Energie (K) zu erwarten sind. Auch der Ramaneffekt bildet einen der dort besprochenen Spezialfälle, in dem die primäre Strahlungsenergie sich aufteilt in Anregungsenergie und Strahlungsenergie nach dem Schema: $S \rightleftarrows S + A$.

Die hier beobachtete kontinuierliche Verbreiterung, wenn von der Möglichkeit der nicht aufgelösten Rotationsfrequenzen abgesehen würde, wäre dann folgerichtig durch den Vorgang $S \rightleftarrows S + K$ zu beschreiben. Die primäre Strahlungsenergie kann bei dem Streuprozeß um einen Energiebetrag vermehrt oder vermindert werden, die der kinetischen Energie seiner Nachbarmoleküle entstammt bzw. an diese verloren gegangen ist.

Das charakteristische eines solchen Zusammenwirkens wäre, daß eine kontinuierliche Übertragung von Energie auf das Lichtquant und umgekehrt auf das Molekül möglich wäre. Daß eine solche kontinuierliche Strahlung von E. Gross† neben diskreten Streufrequenzen mit einem Spektralapparat sehr hohen Auflösungsvermögens (Stufengitter) beobachtet wurde, scheint diese Ansicht zu bestätigen.

Die Grenze der Verbreiterung würde der größtmöglichen kinetischen Energie der Moleküle bei der Versuchstemperatur entsprechen. Diese beträgt etwa 200 cm^{-1} (im Frequenzmaß) wie sie nur von stark verbreiternden Substanzen wie vom Benzol und seinen Derivaten erreicht wird. Während die Verbreiterung von mehr isotropen Molekülen immer unterhalb dieser Grenze bleibt.

3. Debyefrequenzen. Nach Landsberg, Mandelstam und Leontowitsch (l. c.) kann die Streuung des Lichtes als Beugungserscheinung an „elastischen Wärmewellen" aufgefaßt werden. Solche bestehen nach P. Debye†† in jedem festen oder flüssigem Körper. Dieser stellt also für das einfallende Licht ein räumliches „Wärmewellengitter" dar. An diesem

---

* B. Trumpy, ZS. f. Phys. **53**, 57, 1929.
** R. Minkowski, ZS. f. Phys. **55**, 16, 1929.
*** O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **51**, 605, 1928.
**** O. Oldenberg, Die Naturwissensch. **18**, 789, 1930.
† E. Gross, ZS. f. Phys. **63**, 685, 1930.
†† P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912.

erfolgt in der Richtung ϑ zum einfallenden Lichtstrahl nur dann eine Reflexion, wenn die Gleichung

$$\lambda = 2\Lambda \sin\frac{\vartheta}{2} \tag{1}$$

erfüllt ist, wobei λ die Wellenlänge des Lichtes und Λ die Wellenlänge der akustischen Schwingung ist.

Faßt man das streuende Gitter als ruhend auf, so erfolgt eine Streuung des Lichtes ohne Frequenzänderung. Berücksichtigt man jedoch die zeitliche Änderung der Dichte, die in der Frequenz der akustischen Schwingung erfolgt, so tritt im gestreuten Licht eine Schwebung von der gleichen Frequenz auf, die die Aufspaltung der primären Frequenz in ein Dublett von der Weite $\nu - \nu_0 = 2\omega$ zur Folge hat. Hierin bedeutet ω die akustische Frequenz und ist durch die Gleichung (1) mit der optischen Wellenlänge verknüpft, so daß

$$\nu = \nu_0 \pm 2\nu_0 \frac{v}{V} \sin\frac{\vartheta}{2} \tag{2}$$

(v Lichtgeschwindigkeit, V Schallgeschwindigkeit) ist.

Von E. Gross (l. c.) wurde im Streuspektrum von Quarz mit einem Stufengitter ein Dublett an Stelle der Primärlinie beobachtet, das der angegebenen Gesetzmäßigkeit folgt.

Für organische Flüssigkeiten wurde eine Anzahl äquidistanter Streufrequenzen beobachtet, die Reflexionen an den akustischen Oberschwingungen entsprechen.

Die Deutung von E. Gross, die in dieser Arbeit besprochenen Streufrequenzen in einem Abstand von etwa 100 cm^{-1} von der Linienmitte durch eine Beugung an einem elastischen Wärmegitter mit molekularem Abstand zu erklären, ist nicht annehmbar, da eine Beugung nur dann noch erfolgen kann, wenn die akustische Wellenlänge nicht klein gegenüber der optischen ist.

Nimmt man als Grenzwellenlänge eine akustische Schwingung von derselben Größenordnung wie die der gestreuten optischen Wellenlänge an, so ergeben sich Streukomponenten in einem Abstand von einigen hundertstel Ångström von der Linienmitte entfernt, wie sie tatsächlich von E. Gross beobachtet worden sind.

Zusammenfassung.

1. Die Verbreiterung der Rayleighlinien im Streuspektrum organischer Flüssigkeiten ist gleichlaufend mit der molekularen Anisotropie. Sie wird

geringer in der Reihenfolge von Benzol—Cyclohexen—Cyclohexan—Cyclopentan.

2. Für Benzol, dessen Verbreiterung am stärksten ist und deswegen für die genauere Untersuchung ein bequemes Objekt war, ist diese abhängig von der eingestrahlten Frequenz. Sie wächst in der Reihenfolge von 5461 über 4358 nach 4047 Å.

3. Die Linienform kann nicht durch die unaufgelösten Rotationsramanlinien, für deren Intensität der Boltzmannsche Gewichtsfaktor der Ausgangsniveaus maßgebend ist, erklärt werden.

4. Die Linienmitte ist durch eine „Intensitätsspitze" charakterisiert, die mit einem Streugefäß mit absolut schwarzem Hintergrund sichergestellt werden konnte.

5. Für geringer anisotrope Flüssigkeiten rückt die Verbreiterung um einen annähernd konstanten Betrag von Frequenzeinheiten zur Linienmitte.

6. Es wird die Möglichkeit einer Stoßverbreiterung der Rotationsramanlinien, sowie die Aufnahme bzw. Abgabe von kinetischer Energie von bzw. an die Nachbarmoleküle beim Streuvorgang diskutiert.

7. Die von E. Gross in unmittelbarer Nähe der primären Frequenz beobachteten Streulinien können nicht mit den hier untersuchten Streufrequenzen in größerem Abstand in Zusammenhang gebracht werden.

Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Mie bin ich zu Dank verpflichtet für die Überlassung der Mittel des Instituts, sowie für anregende Besprechungen der Versuchsergebnisse.

Der benutzte Spektralapparat wurde von der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt, der auch an dieser Stelle mein Dank ausgesprochen sei.

Leitfähigkeitsmessungen an verformten und getemperten Steinsalzkristallen*.

Von **Franz Quittner**, zurzeit in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1931.)

Ebenso wie das Dauerleitvermögen wird auch die *wahre Leitfähigkeit* von Steinsalzkristallen durch Temperung und Plastizierung verändert. Auch für den getemperten und verformten Kristall bleibt die Van't Hoffsche Beziehung für die Temperaturabhängigkeit des wahren und des Dauerleitvermögens gültig. Die Konstanten derselben nehmen durch mäßige Temperung ab, durch kleine Verformung bei niedriger Temperatur beträchtlich zu.

Gemeinsam mit A. Smekal** wurde vor einiger Zeit über den Einfluß berichtet, den Temperung, Bewässerung und Plastizierung auf das elektrische *Dauerleitvermögen* von Steinsalz- und Sylvinkristallen haben können. Es zeigte sich dabei gegenüber A. Joffés gegenteiliger Ansicht***, daß die mechanische Vorbehandlung die Werte der Dauerleitfähigkeit wesentlich ändern kann, im Einklang mit den Beobachtungen von Gyulai und Hartly**** über vorübergehende Leitfähigkeitszunahmen *während* der Plastizierung.

Ob die Leitfähigkeitsänderungen nicht lediglich durch Veränderungen des Anteils der Gegenspannung bewirkt sind, mußte damals noch fraglich bleiben. In einem kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Artikel† hat Joffé auf Grund von größtenteils nicht näher beschriebenen Versuchen die eben angedeutete Schlußfolgerung gezogen. Danach soll die wahre Leitfähigkeit $k_w = I_d/(V - P_d)$ (I_d Dauerstrom, V angelegte Spannung, P_d Gegenspannung) eine von Feldstärke und Vorbehandlung unabhängige Größe sein und die gefundenen Leitfähigkeitszunahmen bei hohen Feldstärken und bei plastischer Verformung lediglich durch eine Veränderung der Gegenspannungen hervorgerufen sein. Inzwischen wurde gemeinsam

---

* Die weitere Fortführung der vorliegenden, in Wien begonnenen Arbeit wurde durch die Übersiedlung des Verfassers verhindert. Da eine Fortsetzung in absehbarer Zeit voraussichtlich nicht möglich sein wird, werden die bisherigen Ergebnisse kurz mitgeteilt.

** F. Quittner u. A. Smekal, ZS. f. phys. Chem. (B) **3**, 162, 1929.

*** A. Joffé u. E. Zechnowitzer, ZS. f. Phys. **35**, 446, 1926.

**** Z. Gyulai u. D. Hartly, ebenda **51**, 378, 1928.

† A. Joffé, ebenda **62**, 730, 1930.

mit O. Beran eine Methode zur exakten Messung der Gegenspannung und damit der wahren Leitfähigkeit entwickelt*, durch die zunächst die Zunahme auch des wahren Widerstandes mit der Feldstärke nachgewiesen wurde. Die nachfolgend beschriebenen Versuche zur Ermittlung des *Einflusses der Verformung und Temperung auf das wahre Leitvermögen* des Steinsalzes wurden unter Verwendung derselben Meßapparatur durchgeführt. Von Interesse erschien noch besonders die Frage der *Temperaturabhängigkeit* des Leitvermögens von mechanisch und thermisch beanspruchten Kristallen, da diese nach der Lockerstellentheorie des elektrischen Leitungsvorganges in Kristallen** bemerkenswerte Aufschlüsse über die Veränderungen der Lockerstruktur der Kristalle geben kann.

§ 1. Als Versuchsobjekte dienten Spaltstücke des von F. Blank auf seine mechanischen Festigkeitseigenschaften untersuchten und in dieser Zeitschrift*** beschriebenen Kristalls Nr. 1 aus Bochnia (Galizien), von dem auf Grund der genannten Untersuchung anzunehmen ist, daß er während seiner Entstehung verhältnismäßig wenig verformt wurde. Die Stücke in Gestalt ebener Platten hatten eine Dicke von 1,5 mm und eine Fläche von $10 \times 13 = 130$ mm^2. Als Elektrodenmaterial diente kolloidaler Graphit (De Haën Hydrokollag), mit dessen Hilfe angepreßte Messingplättchen auf der Kristalloberfläche festgeklebt wurden. Die übrige Versuchsanordnung, das Röhrengalvanometer zur Strommessung, die Anordnung zur Bestimmung der Gegenspannung usw., war die in den vorhin zitierten Veröffentlichungen beschriebene; wie daselbst geschildert, wurden alle verwendeten Kristallstücke vor Versuchsbeginn elektrolytisch gereinigt. Die Spannung betrug bei den folgenden Versuchen durchweg 120 Volt, die Feldstärke demnach 800 Volt/cm.

§ 2. Temperung. Als Mindestmeßtemperatur galt bei allen folgenden Versuchen etwa 110°; auf diese Temperatur wurden zunächst die zu untersuchenden Kristalle im elektrischen Ofen, in dem sich auch die Leitfähigkeitsmessungen vollzogen, etwa 24 Stunden vorerwärmt. Die Temperdauer für die höheren Temperaturen betrug 12 bis 14 Stunden, da durch Vorversuche erwiesen war, daß schon eine 6- bis 10stündige Temperung genügt, um einen Dauerzustand der Leitfähigkeit des Kristalls zu erzielen. Während der Temperung mußte jede kleinste mechanische Beanspruchung (Druck der Elektrodenkontakte) vermieden werden.

---

* O. Beran u. F. Quittner, ZS. f. Phys. **64**, 760, 1930; O. Beran, Wiener Dissertation 1930.

** A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927.

*** F. Blank, ZS. f. Phys. **61**, 727, 1930.

Die Messung des Temperaturkoeffizienten geschah dann in der Weise, daß beim stufenweisen Abkühlen in der Regel bei je fünf verschiedenen Temperaturen die wahre und Dauerleitfähigkeit gemessen wurde. Eine nachfolgende Erwärmung auf Temperaturen *unterhalb* des höchsten Tempergrades bringt keine weiteren Veränderungen der Leitfähigkeit mehr hervor (vgl. Tabelle 2, Versuch 5 und Tabelle 3, Versuch 4), wenn der Kristall nicht etwa inzwischen noch verformt wurde.

§ 3. Verformung. Diese geschah in einfacher Weise durch Belastung mit Gewichten (s. Fig. 1). Im Ofeninnern ist der Kristall zwischen den beiden Messingplatten *c* und *d* mit kolloidalem Graphit befestigt. Auf die obere Messingplatte drückt mit Hilfe der Kugelübertragung *b* die Messingstange *a*, welche die Gewichte trägt. Durch die Kugelübertragung und die Graphitzwischenlage sollte eine möglichst gleichmäßige Belastung der Kristalloberfläche erzielt werden. Während der 12 Stunden dauernden Druckbeanspruchung wurde eine Temperatur von 200° C festgehalten, und hierauf wurden die Leitfähigkeiten während der stufenweisen Abkühlung wie oben gemessen. Eine höhere Temperaturlage der Verformung wurde zwecks möglichster Verhinderung von Rekristallisation vermieden. Aus demselben Grunde wurden nur sehr kleine Belastungen, 2000 bis 4000 g, verwendet. Die rechnerisch ermittelte Belastung pro Quadratmillimeter (15 bis 30 g/mm²) ist sehr klein*, doch können Unebenheiten der Kristalloberfläche sehr wohl örtlich wesentliche Überschreitungen dieses Betrages hervorgebracht haben. *Während* der Belastung traten jedesmal Leitfähigkeitssteigerungen auf, die nach Entfernung des Druckes bis auf den weiter unten beschriebenen dauernden Plastizierungseffekt wieder verschwanden. Diese Erscheinung ist analog den erwähnten, von Gyulai während der Belastung beobachteten Leitfähigkeitssprüngen, nur hält die Erscheinung während der ganzen Dauer der Belastung, die ihrerseits viel kleiner ist als bei Gyulai, an. Da bei der beschriebenen Anordnung möglicherweise die Änderung der Kontakt-

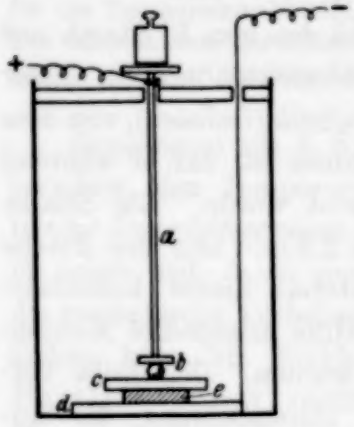


Fig. 1. Versuchsanordnung.
a Belastete Messingstange,
b Kugelübertragung,
c, *d* Messingplatten,
e Steinsalzkristall.

* Sie liegt immerhin in der gleichen Größenordnung wie die mittels einer wahrscheinlich unempfindlicheren Methode bestimmte Streckgrenze (50 bis 70 g/mm²) des Kristalls beim Zugversuch (F. Blank, a. a. O.).

güte eine gewisse Rolle spielen kann, so wird wohl erst die Untersuchung der Leitfähigkeit von Kristallen während einer *Zug*beanspruchung Sicherheit über diesen „elastischen Leitfähigkeitseffekt" bringen. Auf diese Weise könnte auch die Unsicherheit in der Beurteilung der Werte des Druckes pro Quadratmillimeter vermieden werden, wie sie durch die erwähnten Unebenheiten bewirkt werden kann.

§ 4. Ergebnisse. Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Leitvermögens der wie oben beschrieben getemperten und verformten Steinsalzkristalle ergab, daß bei ausnahmslos allen Kristallen die Van 't Hoffsche Beziehung $k = A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$ im ganzen Gebiet überwiegender Lockerionenleitung (bis 400° C) sowohl *für die wahre als auch für die Dauerleitfähigkeit gültig* bleibt. Durch Temperung und Verformung werden nur die Konstanten der Van 't Hoff-Gleichung stark geändert, wie es die folgenden Tabellen 1, 2 und 3 zeigen.

Tabelle 1.

Einfluß der Temperung auf das wahre und das Dauerleitvermögen (k_w bzw. k_d) von Steinsalzkristallen. Konstanten der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit $k_w = A_w \cdot e^{-\frac{B_w}{T}}$ *und* $k_d = A_d \cdot e^{-\frac{B_d}{T}}$. *Spaltstück IX.*

Versuch Nr.	Vorbehandlung	Wahres Leitvermögen		Dauerleitvermögen	
		A_w	B_w	A_d	B_d
1	200° getempert	0,001 14	8439	0,029 6	10 395
2	300° „	0,000 059	7131	0,004 78	9 726
3	400° „	0,000 031 7	6731	0,000 284	9 662
4	500° getempert u. neue Elektroden	0,000 73	7269	0,075	9 711
5	275° getempert	0,000 056 5	6685	0,010 3	9 702

Tabelle 2.

Temperung von Spaltstück X.

Versuch Nr.	Vorbehandlung	Wahres Leitvermögen		Dauerleitvermögen	
		A_w	B_w	A_d	B_d
1	110° getempert	0,002 52	7778	0,033 5	10 399
2	200° „	0,000 069 5	7200	0,002 2	9 061
3	300° „	0,000 042 6	6713	0,001 23	8 464
4	400° „	0,000 009 42	5940	0,000 275	7 690
5	200° „	0,000 009 42	5940	0,000 275	7 690

Tabelle 3.
Temperung und Verformung von Kristall XI.

Versuch Nr.	Vorbehandlung	Wahres Leitvermögen		Dauerleitvermögen	
		A_w	B_w	A_d	B_d
1	200° getempert	0,001 56	7777	0,001 35	9 136
2	350° „	0,000 448	6840	0,000 762	7 257
3	520° „	0,003 906	7163	0,033 22	9 895
4	200° „	0,003 906	7163	0,033 22	9 895
5	Belastung 2000 g	0,006 04	8207	0,058 3	10 840
6	350° getempert	0,003 412	7377	0,032 9	8 916
7	560° „	0,000 817 3	7023	0,028 23	9 250
8	Belastung 2000 g	0,001 95	7345	1,821	10 790
9	„ 3000 g	0,001 95	7345	1,821	10 790
10	nach 12 Stunden (Temp. 200°)	0,508 0	8795	6,303	11 300
11	Belastung 4000 g	0,002 02	7400	1,86	10 810

Aus den Tabellen geht hervor, daß durch *Tempern bei Temperaturen bis etwa 400° C die Konstanten A und B der Van 't Hoff-Beziehung sowohl für die wahre als auch für die Dauerleitfähigkeit herabgesetzt werden.* Nach den Ergebnissen von A. Smekal und F. Blank* bewirkt Tempern unter 400° im wesentlichen nichts anderes als *Entfestigung*; über 400° scheinen dann noch weitere Veränderungen, hauptsächlich chemischer Natur, einzutreten, wie aus Beobachtungen von A. Smekal und R. Matthäi über die Zahl der Ultramikronen der Kristalle** folgt. Dementsprechend könnte auch der Einfluß des Temperns über 400° einen qualitativ anderen Effekt (Vergrößerung der Konstanten) ergeben als die weniger hohe Temperung, wofür Versuch 3 in Tabelle 3 einen Anhaltspunkt liefert. Hingegen ist aber die Vergrößerung der Konstanten durch Tempern bei 500° in Versuch 4, Tabelle 1 wohl hauptsächlich durch eine unbeabsichtigte Verformung des Kristalls während der Neuaufbringung von Elektroden zu erklären; dafür spricht die Konstantenänderung durch die *nachfolgende* Temperung bei 275°, die *ohne* Verformung keine derartigen Effekte geben könnte, wie aus Versuch 5, Tabelle 2 und Versuch 4, Tabelle 3, sowie aus früheren Dauerleitfähigkeitsmessungen (A. Smekal und F. Quittner, a. a. O.) hervorgeht.

Aufschluß über die Leitfähigkeitsveränderungen durch plastische Deformation gibt Tabelle 3. Zunächst wurde der getemperte Kristall mit 2000 g oder 15 g/mm² belastet (Versuch 5), wonach sich A und B sowohl für das wahre als auch für das Dauerleitvermögen *beträchtlich vergrößert*

* A. Smekal, Phys. ZS. **31**, 229, 1930; F. Blank, a. a. O.
** R. Matthäi, ZS. f. Phys. **68**, 85, 1931.

zeigten. Nach *Temperung* bei 350° erreichen die Konstanten wieder *ähnliche Werte* wie vor der Belastung. Neuerliche Belastung mit demselben Gewicht von 2000 g bringt wieder Konstantenvergrößerung hervor. Erhöht man jetzt die Belastung auf 3000 g oder etwa 23 g/mm², so erfolgt zunächst keine wesentliche Veränderung, das wahre Leitvermögen bleibt überhaupt konstant. Aber *nach 12 Stunden*, während welcher Zeit der Kristall auf 200° gehalten wurde, zeigen sich die Konstanten stark *vergrößert*, weit über den Anfangswert hinaus. Es ist dies eine Bestätigung der schon gemeinsam mit A. Smekal am Dauerleitvermögen von *Sylvin* beobachteten Erscheinung, wo ebenfalls nach der Belastung eine spontane Steigerung

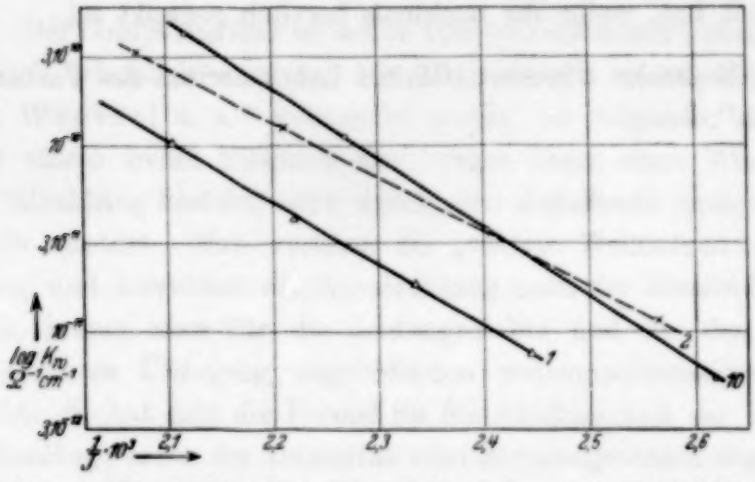


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des wahren Leitvermögens von Kristall XI (siehe Tabelle 3).
△ Versuch 1: Unverformter Kristall,
× Versuch 2: Kristall bei 350° C getempert,
○ Versuch 10: Kristall nach der Verformung.

einsetzt. Ebenso bewirkt in Übereinstimmung mit den erwähnten früheren Versuchen eine stärkere Belastung (4000 g) eine Rückbildung auch des wahren Leitvermögens, wie es der letzte Versuch in Tabelle 3 belegt.

Zur Veranschaulichung der Versuche in Tabelle 3 sind in Fig. 2 einige Werte der *wahren* Leitfähigkeit des Kristalls aufgetragen, und zwar die Versuche 1, 2 und 10. Die Figur soll auch zeigen, daß Beobachtungen über die Veränderung der Leitfähigkeit bei einer einzigen, zufällig herausgegriffenen Temperatur nicht immer ein richtiges Bild geben müssen. Fig. 2 zeigt, daß z. B. bei 100° der plastizierte Kristall schlechter leitet als der unverformte getemperte, während bei 200° das Verhältnis umgekehrt ist. Eindeutige Vergleichsmöglichkeit bieten also hier nur die Konstanten der Van 't Hoff-Beziehung.

Die Tabellen zeigen als Ergebnis der vorliegenden Versuche, daß mäßige *Temperung* (die, wie erwähnt, als *Entfestigung* aufzufassen ist) eine *Verkleinerung*, *Plastizierung* hingegen, sofern sie zur Vermeidung von Rekristallisation bei genügend tiefer Temperatur und genügend kleiner Belastung vorgenommen wird, eine *Vergrößerung der Konstanten A und B sowohl für das wahre wie für das Dauerleitvermögen* zur Folge hat.

Die hier berichteten Versuche wurden auf Anregung von Prof. Smekal in der Zeit von April bis Juni 1930 im I. Physikalischen Institut der Universität Wien mit Benutzung von Apparaten ausgeführt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft Herrn Prof. Smekal zur Verfügung gestellt hat, wofür ihr nochmals herzlich gedankt sei.

Moskau, Zentrales wissenschaftliches Laboratorium des Farbentrustes „Lackokraska".

Zur Theorie des Comptoneffektes.

Von **Seishi Kikuchi** in Leipzig.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Januar 1931.)

Der Comptoneffekt wird quantenelektrodynamisch behandelt, und es wird gezeigt, daß die ursprüngliche anschauliche Vorstellung Comptons vom Zusammenstoß zweier elastischer Korpuskel beim einzelnen Prozeß innerhalb der Unbestimmtheitsrelation zu Recht besteht.

§ 1. Der Comptoneffekt ist schon von verschiedenen Autoren quantenmechanisch behandelt worden. Die Methode, die zuerst von Gordon, Klein, Wentzel u. a.* gebraucht wurde, ist folgende: Ein System, das aus einem freien Elektron bzw. einem Atom ohne Wechselwirkung mit der Strahlung besteht, wird durch eine einfallende monochromatische Lichtwelle gestört. Man rechnet die gestörte Wellenfunktion in erster Näherung und berechnet die Ausstrahlung nach der klassischen Elektrodynamik, indem man für die Ladungsdichte und für den Strom den einem gewissen Übergang zugeordneten wellenmechanischen Ausdruck gebraucht. So hat man die Formel für die Abhängigkeit der Verschiebung der Wellenlänge sowie der Intensität vom Streuungswinkel abgeleitet. Die Verschiebung der Wellenlänge stimmt genau mit der ursprünglichen Comptonschen Formel überein, aber für die Intensität folgt ein vom Comptonschen etwas verschiedenes Resultat. Gordon, Klein, Wentzel haben von der alten relativistischen — h. h. vor-Diracschen — Wellenfunktion Gebrauch gemacht. Klein und Nishina** haben die Rechnung mit der Diracschen relativistischen Wellenfunktion durchgeführt und bekommen dasselbe Resultat für die Verschiebung der Wellenlänge, aber eine andere Formel für die Intensitätsverteilung. Für die Strahlen von sehr kurzer Wellenlänge stimmt die Formel von Klein und Nishina besser als die anderen Formeln mit dem Experiment überein.

Die eben geschilderte Behandlungsweise kann, wie Waller*** gezeigt hat, durch die Quantentheorie der Strahlung gerechtfertigt

* W. Gordon, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1927; O. Klein, ebenda **41**, 407, 1927; G. Wentzel, ebenda **43**, 1, 779, 1927.

** O. Klein u. Y. Nishina, ebenda **52**, 853, 1928.

*** I. Waller, ebenda **61**, 857, 1930.

werden. Es folgt tatsächlich aus der Heisenberg-Paulischen Theorie* ohne weiteres, daß die Formel von Klein-Nishina richtig ist, wenn man die Rückwirkung der Strahlung auf das Elektron vernachlässigt. Bisher ist jedoch nur die Intensitätsverteilung und die Verschiebung der Wellenlänge nach dieser Methode berechnet worden. Die Absicht der folgenden Arbeit ist, zu zeigen, daß aus der Heisenberg-Paulischen Theorie folgt, daß *gleichzeitig* mit jedem gestreuten Lichtquant ein Rückstoßelektron auftritt und daß die ursprüngliche anschauliche Vorstellung Comptons vom Zusammenstoß zweier elastischer Korpuskeln *beim einzelnen Prozeß* innerhalb der Unbestimmtheitsrelation zu Recht besteht. So wird der Versuch von Bothe und Geiger**, bei dem die Gleichzeitigkeit des gestreuten Lichtquants und Rückstoßelektrons nachgewiesen wurde, und der von Compton und Simon***, wo der Erhaltungssatz beim Elementarprozeß bewiesen wurde, theoretisch gedeutet und damit wird die Theorie des Comptoneffektes vervollständigt.

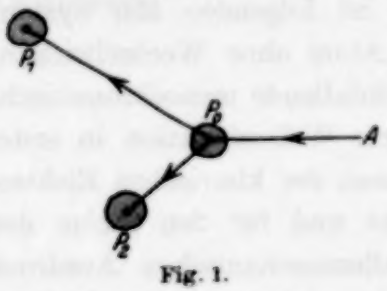


Fig. 1.

Es wird also folgendes überlegt: Zur Zeit $t = 0$ befindet sich ein Atom im Normalzustand an der Stelle P_0. Nun fällt eine Lichtwelle der Frequenz ν_0 in der Richtung $A P_0$ ein. Man untersucht nun, wie die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein zweites Atom in P_1 angeregt wird, von der Zeit und von den Koordinaten des streuenden Elektrons aus dem Atom 1 abhängt. Es wird sich herausstellen, daß diese Wahrscheinlichkeit 0 ist erstens, wenn $t < \frac{P_0 P_1}{c}$ ist**** und zweitens, wenn das Elektron sich nicht in der Nähe eines bestimmten Punktes P_2 befindet. Dabei ist P_2 der Punkt, wo man nach dem klassischen Stoßgesetze das Rückstoßelektron in dem Moment erwartet, in welchem das gestreute Lichtquant in P_1 beobachtet wird, d. h. der Vektor $\overrightarrow{P_0 P_2}$ muß die Bedingung $\overrightarrow{P_0 P_2} = \mathfrak{v} \frac{P_0 P_1}{c}$ erfüllen. Dabei bezeichnet $\mathfrak{v}$ den Geschwindigkeitsvektor des Elektrons vom Impuls $\mathfrak{p}$, wo $\mathfrak{p}$ seinerseits durch die Comptonsche Bedingung gegeben wird.

---

* W. Heisenberg u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929; **59** 168, 1930.

** W. Bothe u. H. Geiger, ebenda **32**, 639, 1925.

*** A. H. Compton u. A. Simon, Phys. Rev. **25**, 306, 1925.

**** Wir nehmen an, daß $P_0 P_1$ viel größer ist als die lineare Ausdehnung des Atoms.

So wird die Gleichzeitigkeit des gestreuten Lichtquants und des Rückstoßelektrons, sowie die Anwendbarkeit des korpuskularen Bildes, allerdings nur innerhalb der Unbestimmtheitsrelation, bewiesen.

§ 2. Wir wollen zur mathematischen Behandlung des Problems übergehen. Es ist hier zweckmäßig, daß man nicht mit den stehenden Wellen des Hohlraumes, sondern nach Landau und Peierls mit den fortlaufenden Wellen operiert. Um diskrete Eigenschwingungen zu erhalten, wählt man für die Randbedingung eine periodische Bedingung mit der Periode L der Kantenlänge des Hohlraums. Übersichtlichkeitshalber werden einige Formeln, die in der Rechnung nötig sind, hier zusammengestellt. Wir brauchen nur den transversalen Teil der Wellen zu betrachten.

$$\left.\begin{aligned} \Phi_i &= \sqrt{\frac{1}{L^3}} \sum_{\mathfrak{k}} e^{\frac{2\pi i \mathfrak{k}}{L} \mathfrak{r}} \sqrt{\frac{cL}{|\mathfrak{k}|}} \left[\mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}_1} Q_{\mathfrak{k}}^1 + \mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}_2} Q_{\mathfrak{k}}^2\right], \\ \Pi_i &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{L^3}} \sum_{\mathfrak{k}} e^{\frac{2\pi i \mathfrak{k}}{L} \mathfrak{r}} \sqrt{\frac{|\mathfrak{k}|}{Lc}} \left[\mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}_1} P_{\mathfrak{k}}^1 + \mathfrak{e}_i^{\mathfrak{k}_2} P_{\mathfrak{k}}^2\right]. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}_1}$ und $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}_2}$ sind die Einheitsvektoren senkrecht zu $\mathfrak{k}$ und $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}_1} \perp \mathfrak{e}^{\mathfrak{k}_2}$. Ferner ist $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}_1} = \mathfrak{e}^{-\mathfrak{k}_1}$ und $\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}_2} = \mathfrak{e}^{-\mathfrak{k}_2}$.

$$\left.\begin{aligned} Q_{\mathfrak{k}}^{\lambda} &= \sqrt{\frac{h}{2\pi}} \left(\Delta_{\mathfrak{k}\lambda}^{+1} M_{\mathfrak{k}\lambda} + M_{-\mathfrak{k}\lambda} \Delta_{-\mathfrak{k}\lambda}^{-1}\right) \\ P_{\mathfrak{k}}^{\lambda} &= i \sqrt{\frac{h}{2\pi}} \left(\Delta_{\mathfrak{k}\lambda}^{+1} M_{\mathfrak{k}\lambda} - M_{-\mathfrak{k}\lambda} \Delta_{-\mathfrak{k}\lambda}^{-1}\right) \end{aligned}\right\} \quad \lambda = 1,2. \tag{2}$$

Dabei ist $\Delta_{\mathfrak{k}\lambda}^{\pm 1}$ ein Operator, der $M_{\mathfrak{k}\lambda}$ um Eins vermehrt bzw. verringert. Der Materieteil bleibt ungeändert. Die Grundgleichung lautet also für zwei Elektronen

$$\begin{aligned} &\left(\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} + \sum M_{\mathfrak{k}\lambda} h \nu_k\right) \varphi_{\varrho_1 \varrho_2}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t) \\ &+ \sum_{j=1,2} \left\{\frac{hc}{2\pi i} (\alpha_{\varrho_j \sigma_j} \operatorname{grad}_j) + mc^2 \alpha^4_{\varrho_j \sigma_j}\right\} \varphi_{\sigma_j \varrho_{j'}}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t) \\ &= -ec \sqrt{\frac{h}{2\pi}} \sqrt{\frac{1}{L^3}} \Bigg[\sum_{j=1,2} \sum_{\mathfrak{k}\lambda} \sqrt{\frac{1}{\nu_k}} (\alpha_{\varrho_j \sigma_j} \mathfrak{e}^{\mathfrak{k}\lambda}) e^{\frac{2\pi i \nu_k}{c} \mathfrak{g}_{\mathfrak{k}} \mathfrak{r}} (M_{\mathfrak{k}\lambda} + 1)^{1/2} \varphi_{\sigma_j \varrho_{j'}}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, M_{\mathfrak{k}\lambda} + 1, t) \\ &+ \sum_{j=1,2} \sum_{\mathfrak{k}\lambda} \sqrt{\frac{1}{\nu_k}} (\alpha_{\varrho_j \sigma_j} \mathfrak{e}^{\mathfrak{k}\lambda}) e^{-\frac{2\pi i \nu_k}{c} \mathfrak{g}_{\mathfrak{k}} \mathfrak{r}} M_{\mathfrak{k}\lambda}^{1/2} \varphi_{\sigma_j \varrho_{j'}}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, M_{\mathfrak{k}\lambda} - 1, t)\Bigg]^{*}. \end{aligned} \tag{3}$$

* Über den zweimal vorkommenden Diracschen Index ist immer zu summieren.

Dabei ist $k = |\mathfrak{k}|$, $\nu_k = \frac{ck}{L}$, $\mathfrak{g}_\mathfrak{k} = \frac{\mathfrak{k}}{k}$. $\mathfrak{a}_{\varrho\sigma}$ bedeutet den Vektor der Diracschen Matrix α. j und j' nehmen den Wert 1 oder 2 an, und zwar ist $j \neq j'$.

Um nun die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das Atom 2 angeregt wird, als Funktion der Zeit und der Koordinaten des Rückstoßelektrons zu untersuchen, führt man die Wellenfunktion $\Psi_{\varrho_1}(\mathfrak{r}_1, s_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t)$ ein, die mit $\varphi_{\varrho_1\varrho_2}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}\, t)$ in der Beziehung

$$\varphi_{\varrho_1\varrho_2}(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t) = \sum_{s_2} \Psi_{\varrho_1}(\mathfrak{r}_1, s_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t)\, u_{\varrho_2}^{s_2}(\mathfrak{r}_2)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_2} + \Sigma M_{\mathfrak{k}\lambda} h\nu_k)t} \tag{4}$$

steht. Dabei ist $u_\varrho^{s_2}(\mathfrak{r})$ die Eigenfunktion, die zum Zustand s_2 des Atoms 2 gehört.

Da es in unserem Fall unwesentlich ist, welcher Statistik das Elektron genügt, nehmen wir einfachheitshalber an, daß es der klassischen Statistik genügt*.

Dann bedeutet $|\Psi_\varrho(\mathfrak{r}, s_2, M_{\mathfrak{k}\lambda})|^2 d\mathfrak{r}$ einfach die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das erste Elektron zwischen $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_1 + d\mathfrak{r}_1$ ist, das zweite Elektron sich im Zustand s_2 befindet, und $M_{\mathfrak{k}\lambda}$ Lichtquanten im Zustand $(\mathfrak{k}\lambda)$ vorhanden sind. Man entwickelt weiter $\Psi_\varrho(\mathfrak{r}, s_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}\, t)$ nach $u_\varrho^{s_1}(\mathfrak{r})$

$$\Psi_\varrho(\mathfrak{r}, s_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t) = \sum \Phi(s_1, s_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t)\, u_\varrho^{s_1}(\mathfrak{r})_0\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{s_1} t}, \tag{5}$$

wobei $u_\varrho^{s_1}(\mathfrak{r})$ die Eigenfunktion des Atoms 1 bedeutet. Aus (3), (4) und (5) folgt, daß $\Phi(s_1, s_2, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t)$ das folgende Gleichungssystem erfüllt:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\Phi(s_j, s_{j'}, M_{\mathfrak{k}\lambda}, t)$$

$$= ec\sqrt{\frac{h}{2\pi}}\sqrt{\frac{1}{L^3}}\sum_j \sum_{s_j' \mathfrak{k}\lambda} \sqrt{\frac{1}{\nu_k}}\Big[C_{s_j' s_j}^{\mathfrak{k}\lambda}(M_{\mathfrak{k}\lambda}+1)^{1/2}\Phi(s_j', s_{j'}, M_{\mathfrak{k}\lambda}+1, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_j'} - E_{s_j} + h\nu_k)t}$$

$$+ C_{s_j' s_{j'}}^{\prime\,\mathfrak{k}\lambda} M_{\mathfrak{k}\lambda}^{1/2}\Phi(s_j', s_{j'}, M_{\mathfrak{k}\lambda} - 1, t)\, e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_j'} - E_{s_j} - h\nu_k)t}\Big], \tag{3'}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} C_{s' s}^{\mathfrak{k}\lambda} &= \int (\mathfrak{a}_{\varrho\sigma}\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}\lambda})\, \overline{u}_\varrho^{s}\, e^{\frac{2\pi i \nu_k}{c}\mathfrak{g}_\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, u_\sigma^{s'}\, dv \\ C_{s' s}^{\prime\,\mathfrak{k}\lambda} &= \int (\mathfrak{a}_{\varrho\sigma}\mathfrak{e}^{\mathfrak{k}\lambda})\, \overline{u}_\varrho^{s}\, e^{-\frac{2\pi i \nu_k}{c}\mathfrak{g}_\mathfrak{k}\mathfrak{r}}\, u_\sigma^{s'}\, dv \end{aligned}\right\} \tag{3''}$$

ist.

* Die anderen Fälle kann man auch ohne weiteres behandeln. Man muß dann nur noch die Symmetrieeigenschaft der Funktion Ψ berücksichtigen.

$|\Phi|^2$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das erste bzw. zweite Elektron sich in s_1 bzw. s_2 befindet und $M_{k\lambda}$ Lichtquanten in Zustand $(k\lambda)$ vorhanden sind.

Nun wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das zweite Atom angeregt und kein Lichtquant im Hohlraum vorhanden ist, und das Rückstoßelektron die Koordinate $\mathfrak{r}$ hat, durch

$$\sum_{\varrho} |\Psi_{\varrho}(\mathfrak{r}, 1_{s_2}, 0_{k\lambda})|^2$$

gegeben, wobei s_2 irgendeinen angeregten Zustand des zweiten Atoms bezeichnet. Wir interessieren uns jedoch nicht für diese Wahrscheinlichkeit selbst, die nichts mit der momentanen Lage des Lichtquants zu tun hat, sondern für ihre zeitliche Ableitung. Nun ändert sich $\Psi_{\varrho}(\mathfrak{r}, 1_{s_2}, O_{k\lambda})$ mit der Zeit aus zwei Ursachen: Erstens durch die Änderung des Wellenpaketes des Rückstoßelektrons und zweitens durch den Übergang des zweiten Atoms. Aus (5) wird

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi_{\varrho}(\mathfrak{r}, 1_{s_2}, 0_{k\lambda}) = \sum_{s_1} \Phi(1_{s_1}\, 1_{s_2}\, 0_{k\lambda}) \frac{d}{dt}\left(u_{\varrho}^{s_1} e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{s_1} t}\right) + \sum_{s_1} \dot{\Phi} u_{\varrho}^{s_1} e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{s_1} t}. \tag{6}$$

Das erste Glied wird nicht Null, auch wenn Φ konstant ist, d. h. wenn man von der Wechselwirkung zwischen der Strahlung und der Materie absieht. Man sieht auch leicht ein, daß dieses Glied von der Änderung des Paketes des Rückstoßelektrons kommt.

Da wir die Wahrscheinlichkeit dafür untersuchen wollen, daß das zweite Atom angeregt wird, betrachten wir nur das zweite Glied von (6), nämlich:

$$S(\mathfrak{r}, t) = \sum_{s_1} \dot{\Phi}(1_{s_1}, 1_{s_2}, O_{k\lambda})\, u_{\varrho}^{s_1}(\mathfrak{r})\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{s_1} t}, \tag{7}$$

das offenbar von der Anregung des zweiten Atoms herrührt. Wenn etwa S verschwindet, so verschwindet auch die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das zweite Atom angeregt wird. Es soll S aufgefaßt werden als Funktion der Zeit und der Koordinate $\mathfrak{r}$ des Rückstoßelektrons.

Um den Ausdruck für $\dot{\Phi}$ in (7) zu bekommen, löst man zuerst die Gleichung (8′) mit der folgenden Anfangsbedingung:

$$[\Phi(1_{s_1^0}, 1_{s_2^0}, 1_{k_0\lambda_0})]_{t=0} = 1, \text{ sonst } \Phi = 0,$$

wobei s_1^0, s_2^0 die Grundzustände der beiden Atome sind. Wie gewöhnlich bekommt man für die Amplitude $\Phi(1_{s_1}, 1_{s_2^0}, 1_{k\lambda})$

$$\Phi(1_{s_1}, 1_{s_2^0}, 1_{t\lambda}) = \sum_{s_1'} \frac{h}{2\pi} \frac{c^2 e^2}{L^3} \sqrt{\frac{1}{\nu_{k_0} \nu_k}} \Big[C'^{t\lambda}_{s_1' s_1} C^{t_0 \lambda_0}_{s_1^0 s_1'} \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}\gamma t} - 1}{(E_{s_1^0} + h\nu_{k_0} - E_{s_1'})\gamma} + C^{t_0\lambda_0}_{s_1' s_1} C'^{t\lambda}_{s_1^0 s_1'} \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}\gamma t} - 1}{(E_{s_1^0} - h\nu_k - E_{s_1'})\gamma} \Big], \tag{8}$$

wobei $\gamma = E_{s_1^0} + h\nu_{k_0} - h\nu_k - E_{s_1}$ ist.

Wir setzen voraus, daß $h\nu_{k_0}$ gegenüber $|E_{s_1^0}|$ sehr groß ist, so daß nur die Comptonstreuung stattfindet und $u_\varrho^{s_1}$ im folgenden stets durch $a_\varrho e^{\frac{2\pi i}{h} p_{s_1} \mathfrak{r}}$ ersetzt werden kann. Nun ist nach (3')

$$\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \Phi(1_{s_1}, 1_{s_2}, 0_{t\lambda}) = \sqrt{\frac{h}{2\pi}} \sqrt{\frac{c}{L^3}} \sum_{t\lambda} \sqrt{\frac{1}{\nu_k}} C^{t\lambda}_{s_2 s_2^0} \Phi(1_{s_1}, 1_{s_2^0}, 1_{t\lambda}) e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_2^0} + h\nu_k - E_{s_2})t}. \tag{9}$$

So bekommt man aus (7), (8) und (9)

$$S(\mathfrak{r}, t) = \Big(\frac{h}{2\pi} \frac{c^2 e}{L^3}\Big)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{1}{\nu_{k_0}}} \sum_{t\lambda} \sum_{s_1 s_1'} \sqrt{\frac{1}{\nu_k}} C^{t\lambda}_{s_2 s_2^0} C'^{t\lambda}_{s_1' s_1} C^{t_0\lambda_0}_{s_1^0 s_1'} \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}\gamma t} - 1}{(E_{s_1^0} + h\nu_{k_0} - E_{s_1'})\gamma} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_1} + h\nu_k)t} u_\varrho^{s_1}(\mathfrak{r}) e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_2^0} - E_{s_2})t}$$

+ dem Glied, das vom zweiten Glied von (8) herrührt.

Da die beiden Glieder sich genau gleich behandeln lassen, betrachten wir nur das erstere. Man kann schreiben

$$S_1(\mathfrak{r}, t) = \int u_{\varrho'}^{s_2}(\mathfrak{r}_{P_1}) S'_{\varrho'\sigma'} u_\sigma^{s_2^0}(\mathfrak{r}_{P_1}) d\mathfrak{r}_{P_1}, \tag{10}$$

wobei $S'_{\varrho\sigma}$

$$S'_{\varrho'\sigma'}(\mathfrak{r}, \mathfrak{r}_{P_1}, t) = \sum_{t\lambda i} \sum_{s_1' s_1} \frac{A^i_{\varrho'\sigma'}}{\nu_k} \mathfrak{e}_i^{t\lambda} e^{\frac{2\pi i \nu_k}{c} \mathfrak{k}_t \mathfrak{r}_{P_1}} \int (a_{\sigma'\varrho'} \mathfrak{e}^{t\lambda}) \bar{u}_{\sigma_1}^{s_1}(\mathfrak{r}_1) u_{\varrho_1}^{s_1'}(\mathfrak{r}_1) e^{-\frac{2\pi i \nu_k}{c} \mathfrak{k}_t \mathfrak{r}_1} d\mathfrak{r}_1$$

$$\cdot \int (a_{\varrho_2 \sigma_2} \mathfrak{e}^{t_0\lambda_0}) \bar{u}_{\varrho_2}^{s_1'}(\mathfrak{r}_2) u_{\sigma_2}^{s_1^0}(\mathfrak{r}_2) e^{\frac{2\pi i \nu_{k_0}}{c} \mathfrak{k}_{t_0} \mathfrak{r}_2} d\mathfrak{r}_2 \frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}\gamma t} - 1}{(E_{s_1^0} + h\nu_{k_0} - E_{s_1'})\gamma} e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_1} + h\nu_k)t} u_\varrho^{s_1}(\mathfrak{r}) \tag{10'}$$

ist.

Dabei ist $A^{i}_{\varrho\sigma}$ eine gewisse Konstante, und $\mathfrak{r}_1$ und $\mathfrak{r}_2$ sind Integrationsvariable. S verschwindet also, wenn die sämtlichen $S'_{\varrho\sigma}$ verschwinden. Das Volumenintegral über $\mathfrak{r}_{P_1}$ in (10), das von $C^{\mathfrak{f}\lambda}_{s_2 s_2^0}$ herrührt, gibt das Maß für die Absorptionsfähigkeit des zweiten Atoms und ist daher in diesem Falle nicht wesentlich. Wir wollen $S'_{\varrho\sigma}$ näher betrachten.

Zuerst summiert man über s_1', wobei zu beachten ist, daß $E_{s_1'}$ im Faktor $\dfrac{1}{(E_{s_1^0} + h\nu_{k_0} - E_{s_1'})}$ enthalten ist. Man kann jedoch diesen Faktor vor das Summationszeichen ziehen, indem man $E_{s_1'}$ durch einen gewissen mittleren Wert ersetzt. Denn das Integral über $\mathfrak{r}_2$ hat ein scharfes Maximum an der Stelle $\mathfrak{p}_{s_1'} = \dfrac{h\nu_{k_0}}{c}\mathfrak{g}_{\mathfrak{f}_0}$, weil das Integral durch Interferenz verschwindet, wenn das Reziproke von $\dfrac{2\pi}{h}\left|\mathfrak{p}_{s_1'} - \dfrac{h\nu_k}{c}\mathfrak{g}_{\mathfrak{f}_0}\right|$ wesentlich kleiner ist als die lineare Ausdehnung des Anfangspaketes, d. h. wenn $\left|\mathfrak{p}_{s_1'} - \dfrac{h\nu_{k_0}}{c}\mathfrak{g}_{\mathfrak{f}_0}\right|$ wesentlich größer ist als die Unbestimmtheit des Impulses für den Anfangszustand. Also braucht man bei der Summation über s_1' nur die Summe

$$\sum u^{s_1'}_{\varrho_1}(\mathfrak{r}_1)\,\bar{u}^{s_1'}_{\varrho_2}(\mathfrak{r}_2)$$

zu berechnen, die bekanntlich den Wert $\delta_{\varrho_1\varrho_2}\delta(\mathfrak{r}_1 - \mathfrak{r}_2)$ hat.

So wird

$$S'_{\varrho'\sigma'} = \sum_{ik\lambda}\sum_{s_1} A^{i}_{\varrho'\sigma'}\,\mathfrak{e}^{\mathfrak{f}\lambda}_{i}\,\frac{1}{\nu_k}\,e^{\frac{2\pi i\nu_k}{c}\mathfrak{g}_{\mathfrak{f}}\mathfrak{r}_{P_1}}\,\frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}\gamma t}-1}{\gamma}\,e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_1}+h\nu_k)t}\,u^{s_1}_{\varrho}(\mathfrak{r})$$

$$\cdot\int(\mathfrak{a}_{\sigma_1\varrho_1}\,\mathfrak{e}^{\mathfrak{f}\lambda})\,(\mathfrak{a}_{\varrho_1\sigma_2}\,\mathfrak{e}^{\mathfrak{f}_0\lambda_0})\,\bar{u}^{s_1}_{\sigma_1}(\mathfrak{r}_1)\,u^{s_1^0}_{\sigma_2}(\mathfrak{r}_1)\,e^{-\frac{2\pi i}{c}\left(\frac{h\nu_k}{c}\mathfrak{g}_{\mathfrak{f}}-\frac{h\nu_{k_0}}{c}\mathfrak{g}_{\mathfrak{f}_0}\right)\mathfrak{r}_1}\,d\mathfrak{r}_1. \quad (11)$$

Nun summiert man über i, $\mathfrak{f}$ und λ. Es ist die folgende Summe auszurechnen:

$$\sum_{\mathfrak{f}\lambda}\frac{1}{\nu_k}\,e^{\frac{2\pi i\nu_k}{c}\mathfrak{g}_{\mathfrak{f}}(\mathfrak{r}_{P_1}-\mathfrak{r}_1)}\sum_{i}A^{i}_{\varrho'\sigma'}\,\mathfrak{e}^{\mathfrak{f}\lambda}_{i}\,(\mathfrak{a}_{\varrho_1\sigma_1}\,\mathfrak{e}^{\mathfrak{f}\lambda})\,\frac{e^{-\frac{2\pi i}{h}\gamma t}-1}{\gamma}\,e^{-2\pi i\nu_k t}. \quad (12)$$

Diese Summe kann man genau so behandeln wie (21) der früheren Arbeit des Verfassers*. $\mathfrak{e}^{\mathfrak{f}\lambda}_{i}$ spielt hier die Rolle der Matrix $f^{\mathfrak{f}\lambda}_{i}$ dort. Nach der Rechnung, die hier nicht wiederholt wird, ergibt sich, daß die

* S. Kikuchi, ZS. f. Phys. **66**, 558, 1930.

Summe (12) Null bleibt bis zur Zeit $t = \frac{|\mathfrak{r}_{P_1} - \mathfrak{r}_1|}{c}$. Wenn $t > \frac{|\mathfrak{r}_{P_1} - \mathfrak{r}_1|}{c}$ ist, nimmt die Summe im allgemeinen einen von Null verschiedenen Wert an, und zwar besteht sie aus Gliedern, die teils dem Ausdruck

$$e^{-2\pi i \nu'\left(t - \frac{|\mathfrak{r}_{P_1} - \mathfrak{r}_1|}{c}\right)}$$

und teils seiner zweiten räumlichen Ableitung an der Stelle P_1 proportional sind. Dabei ist $\nu' = \frac{E_{s_1^0} - E_{s_1}}{h} + \nu_{k_0}$. Also besteht S' seinerseits aus Gliedern, die

$$I = \sum_{s_1} \int A_{\sigma_1 \sigma_2} e^{-2\pi i \nu'\left(t - \frac{|\mathfrak{r}_{P_1} - \mathfrak{r}_1|}{c}\right)} \bar{u}_{\sigma_1}^{s_1}(\mathfrak{r}_1)\, u_{\sigma_2}^{s_1^0}(\mathfrak{r}_1)\, e^{\frac{2\pi i \nu_{k_0}}{h} \mathfrak{g}_{t_0} \mathfrak{r}_1} d\mathfrak{r}_1\, u_{\varrho}^{s_1}(\mathfrak{r})\, e^{\frac{2\pi i}{h} E_{s_1} t} \tag{13}$$

oder dem zweiten Differentialquotienten von I nach $\mathfrak{r}_{P_1}$ proportional sind. Dabei ist $A_{\sigma_1 \sigma_2}$ eine gewisse Konstante. Nun wollen wir I näher betrachten. Da $u_{\sigma_2}^{s_1^0}(\mathfrak{r}_1)$ nur in der Nähe des Punktes P_0 (den wir im folgenden als Koordinatenanfangspunkt wählen wollen) von Null verschieden ist, kann man setzen $|\mathfrak{r}_{P_1} - \mathfrak{r}_1| = |\mathfrak{r}_{P_1}| - \mathfrak{r}_1 \mathfrak{g}'$, wobei $\mathfrak{g}' = \frac{\mathfrak{r}_{P_1}}{|\mathfrak{r}_{P_1}|}$ ist.

So wird

$$I = e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_1^0} + h\nu_{k_0})t} \sum_{s_1} u_{\varrho}^{s_1}(\mathfrak{r})\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{s_1} \frac{|\mathfrak{r}_{P_1}|}{c}}$$

$$\cdot \int A_{\sigma_1 \sigma_2} e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{h\nu_{k_0}}{c}\mathfrak{g}_{t_0} - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{g}'\right)\mathfrak{r}_1} \bar{u}_{\sigma_1}^{s_1}(\mathfrak{r}_1)\, u_{\sigma_2}^{s_1^0}(\mathfrak{r}_1)\, d\mathfrak{r}_1 = e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_1^0} + h\nu_{k_0})t} \cdot I'.$$

Da der Faktor $e^{-\frac{2\pi i}{h}(E_{s_1^0} + h\nu_{k_0})t}$ weder $\mathfrak{r}_1$ noch s_1 enthält, und daher ganz unwesentlich ist, brauchen wir nur I' in Betracht zu ziehen. Man kann schreiben:

$$I' = \sum_{1} B_{s_1}\, u_{\varrho}^{s_1}(\mathfrak{r})\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{s_1} \frac{|\mathfrak{r}_{P_1}|}{c}}. \tag{14}$$

Dabei ist

$$B_{s_1} = \int A_{\sigma_1 \sigma_2} e^{\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{h\nu_{k_0}}{c}\mathfrak{g}_{t_0} - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{g}'\right)\mathfrak{r}_1} \bar{u}_{\sigma_1}^{s_1}(\mathfrak{r}_1)\, u_{\sigma_2}^{s_1^0}(\mathfrak{r}_1)\, d\mathfrak{r}_1. \tag{15}$$

Es ist schwierig, diese Integration und Summation auszuführen. Die folgende Überlegung genügt jedoch für unseren Zweck.

Man betrachte das Wellenpaket

$$W = \sum_{s_1} B_{s_1}\, u_{\varrho}^{s_1}(\mathfrak{r})\, e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{s_1} t}. \tag{16}$$

W ist ein Wellenpaket, das sich nach der Diracschen Gleichung für das freie Elektron ausbreitet. Also ist I', aufgefaßt als Funktion von $\mathfrak{r}$, das Wellenpaket W zur Zeit $t = \frac{|\mathfrak{r}_{P_1}|}{c}$. Nun ist der Beweis, den wir in dieser Arbeit geben wollten, erbracht, wenn man folgendes zeigen kann.

1. Das Wellenpaket W bewegt sich mit einer mittleren Geschwindigkeit, die dem Impuls $\frac{h\nu_{k_0}}{c}\mathfrak{g}_{t_0} - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{g}'$ entspricht.

2. Das Wellenpaket W ist zur Zeit $t = 0$ nur in der Nähe von P_0 von Null verschieden.

Den Umstand 1 kann man leicht aus (15) einsehen. Denn B_{s_1} verschwindet, da man $u^{s_1}_{\sigma_1}$ durch $a_{\sigma_1} e^{\frac{2\pi i}{h}\mathfrak{p}_{s_1}\mathfrak{r}_1}$ ersetzen kann, durch Interferenz, wenn $\frac{2\pi}{h}\left|\frac{h\nu_{k_0}}{c}\mathfrak{g}_{t_0} - \frac{h\nu'}{c}\mathfrak{g}' - \mathfrak{p}_{s_1}\right|$ wesentlich größer ist als die reziproke lineare Ausdehnung Δl des Bereichs, worin $u^{s_1^0}_{\sigma_2}$ nicht Null ist. Da im Anfangszustand $\Delta l|\Delta\mathfrak{p}| \sim h$ ist, wird die Unbestimmtheit im Impuls von W durch diejenige des Anfangszustandes gegeben.

Um den Umstand 2 einzusehen, betrachtet man zuerst die Summation über s_1 in (14). Man muß im wesentlichen die Summe

$$\sum_{s_1} e^{\frac{2\pi i}{h}E_{s_1}\frac{\mathfrak{g}'\mathfrak{r}_1}{c}}\bar{u}^{s_1}_{\sigma_1}(\mathfrak{r}_1)\,u^{s_1}_{\varrho}(\mathfrak{r}) \tag{17}$$

diskutieren. Wenn der exponentielle Faktor $e^{\frac{2\pi i}{h}E_{s_1}\frac{\mathfrak{g}'\mathfrak{r}_1}{c}}$ nicht vorhanden wäre, so wäre (17) einfach eine δ-Funktion und W würde überall verschwinden, wo $U^{s_1^0}_{\sigma_2}(\mathfrak{r})$ verschwindet. Wegen des exponentiellen Faktors wird (17) nicht einfach eine δ-Funktion. Man kann jedoch leicht einsehen, daß (17) verschwindet, wenn $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_1|$ wesentlich größer als Δl ist. Denn (17) stellt als Funktion von $\mathfrak{r}$ ein Wellenpaket zur Zeit $t = \frac{\mathfrak{g}'\mathfrak{r}_1}{c}$ dar, das zur Zeit $t = 0$ durch

$$\sum_{s_1}\bar{u}^{s_1}_{\sigma_1}(\mathfrak{r}_1)\;u^{s_1}_{\varrho}(\mathfrak{r}) = \delta_{\sigma_1\varrho}\,\delta(\mathfrak{r}_1-\mathfrak{r})$$

gegeben war. Also verschwindet (17), wenn $|\mathfrak{r}-\mathfrak{r}_1| > \mathfrak{g}'\mathfrak{r}_1$. Benutzt man dies Resultat bei der Ausrechnung von $[W]_{t=0}$, so verschwindet es, wegen des Faktors $u^{s_1^0}_{\sigma_2}(\mathfrak{r}_1)$ in (15), wenn $|\mathfrak{r}| > 2\Delta l$.

Damit ist unsere Aufgabe erledigt. Es sei noch bemerkt, daß die scheinbare Vergrößerung des Paketes gleich nach dem Stoß nur an der

Ungenauigkeit des Rechnungsverfahrens liegt, die durch die Vernachlässigung der kleineren Glieder bei der Entwicklung $|\mathfrak{r}_{P_1} - \mathfrak{r}_1| = |\mathfrak{r}_{P_1}| - \mathfrak{g}'\mathfrak{r}_1$ veranlaßt worden ist.

Man kann das Problem auch folgendermaßen behandeln. Anstatt die Wahrscheinlichkeit der Anregung des zweiten Atoms zu untersuchen, betrachtet man den Erwartungswert der Energiedichte der Strahlung, so wie es in der früheren Arbeit des Verfassers* geschehen ist. Dann begegnet man derselben Summe $S_{\varrho' \sigma'}$ und bekommt ganz dasselbe Resultat.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Heisenberg für die Anregung zu dieser Arbeit und viele Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

* S. Kikuchi, l. c.

Über die allgemein koordinateninvarianten Gleichungen der Wellenmechanik.

(Materie und Gravitation.)

Von **W. Alexandrow** in Zürich.

(Eingegangen am 26. Februar 1931.)

Anschließend an die vorhergehende Notiz* in dieser Zeitschrift, in welcher die Lorentz-invarianten Gleichungen der Wellenmechanik angegeben sind, werden die allgemein koordinateninvarianten Gleichungen der Materiewellen aufgestellt und somit die Gravitationspotentiale in diese Gleichungen eingeführt. Den Anschluß an die gewöhnliche Mechanik vermitteln die Definitionen der Geschwindigkeit und der Beschleunigung mit Hilfe des Flußvektors der Materiewelle, der analog dem Poyntingschen Strahlvektor im Falle des Lichtes als erste Zeile des allgemeinen „Flußtensors" sich ergibt. Es wird dann gezeigt, daß die aufgestellten Gleichungen das Verhalten der Materiewellen im Gravitationsfeld richtig beschreiben. Als Beispiel wird die Bewegung im schwachen Gravitationsfeld untersucht und insbesondere die Hyperbelbewegung im schwachen Zentralfeld in hinreichender Entfernung vom Zentrum; für diesen Fall wird die Newtonsche Bewegungsgleichung und das Newtonsche Gravitationsgesetz abgeleitet. Zum Schluß wird auch das elektromagnetische Feld berücksichtigt und das „Prinzip der Eichinvarianz" geprüft.

1. Allgemein invariante Gleichungen der Materiewellen in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes; Einführung der Gravitationspotentiale in die Gleichungen der Wellenmechanik. Die in der anfangs zitierten Notiz aufgestellten Lorentz-invarianten Gleichungen der Wellenmechanik lassen sich ohne weiteres so verallgemeinern, daß sie auch allgemein koordinateninvariant werden und die Gravitationspotentiale aufnehmen. Wir knüpfen zunächst an die im Abschnitt 4 der zitierten Arbeit gegebenen Gleichungen der Materiewellen in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes an. Wir denken uns die metrische Fundamentalform

$$g_{ik}\,dx_i\,dx_k$$

so geschrieben, daß sie ein negatives und drei positive Quadrate hat; dabei ist die Koordinate $x_0 = ct$. Als fundamentale physikalische Größen müssen wir betrachten:

Potentiale der Gravitation g_{ik},
„ „ Elektrizität φ_i

* ZS. f. Phys. (im Erscheinen): „Über die Struktur der Feldgleichungen der Materiewellen"; die vorliegende Arbeit knüpft an diese Arbeit an und benutzt die in ihr enthaltenen Resultate.

und die in der zitierten Arbeit eingeführten

„Potentiale der Materie“ f_i, g_{ikl}.

(f_i ist ein Vektor, g_{ikl} der vierkomponentige schiefsymmetrische Tensor 3. Ranges.) Vom elektromagnetischen Felde φ_i sehen wir zunächst ab und kommen auf die hierher gehörigen Fragen zum Schluß zurück. Wir können dann die *Gleichungen der Materiewellen im Gravitationsfeld (in Abwesenheit des elektromagnetischen Feldes)* in folgender Form schreiben*:

$$\left.\begin{aligned}
&\mathfrak{f}^{ik} = \sqrt{g}\, g^{ir} g^{ks} f_{rs}, \quad \frac{\partial F}{\partial x_i} = F_i, \quad \mathfrak{F}^i = \sqrt{g}\, g^{ir} F_r, \quad \mathfrak{F} = \sqrt{g} F, \quad \mathfrak{f}^i = \sqrt{g}\, g^{ir} f_r;\\
&\mathfrak{f}^{ikl} = \sqrt{g}\, g^{ir} g^{ks} g^{lp} \left(\frac{\partial f_{rs}}{\partial x_p} + \frac{\partial f_{sp}}{\partial x_r} + \frac{\partial f_{pr}}{\partial x_s}\right);\\
&\mathfrak{g}^{ikl} = \sqrt{g}\, g^{ir} g^{ks} g^{lp} g_{rsp}, \quad \mathfrak{G}^{iklr} = \sqrt{g}\, g^{ip} g^{kq} g^{ls} g^{rh} G_{pqsh}.
\end{aligned}\right\} \text{(Ia Bezeichnungen)}$$

(G_{iklm} ist der einkomponentige schiefsymmetrische Tensor 4. Ranges.)

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{f}^{ik} &= \sqrt{g}\, g^{ir} g^{ks} \left(\frac{\partial f_s}{\partial x_r} - \frac{\partial f_r}{\partial x_s}\right) + \frac{\partial \mathfrak{g}^{ikr}}{\partial x_r},\\
-G_{iklm} &= -\frac{\partial g_{ikl}}{\partial x_m} + \frac{\partial g_{ikm}}{\partial x_l} + \frac{\partial g_{klm}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{lim}}{\partial x_k},\\
\mathfrak{F} &= \frac{\partial \mathfrak{f}^k}{\partial x_k}.
\end{aligned}\right\} \text{(Ib Beziehungen zwischen dem Feld und den Potentialen)}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial \mathfrak{f}^{ik}}{\partial x_k} - \mathfrak{F}^i &= -\frac{\mathfrak{f}^i}{\lambda_0^2},\\
\mathfrak{f}^{ikl} + \frac{\partial \mathfrak{G}^{iklr}}{\partial x_r} &= \frac{\mathfrak{g}^{ikl}}{\lambda_0^2},
\end{aligned}\right\} \text{(Ic Feldgleichungen)}$$

($\lambda_0 = \frac{h}{m_0 c}$ ist die Comptonsche Wellenlänge, wenn die Teilchen Elektronen wären.)

$$\left.\begin{aligned}
-\Xi^{ik} &= \left(f^i{}_r\, \mathfrak{f}^{rk} + \frac{1}{4} g^{ik} f_{rs} \mathfrak{f}^{rs}\right)\\
&+ \left(\frac{1}{2} g^{ik} \mathfrak{F} F - \mathfrak{f}^{ik} F\right) + \left(\frac{1}{48} g^{ik} \mathfrak{G}^{mrsp} G_{mrsp} + \frac{1}{2} f_{rs} \mathfrak{G}^{irsk}\right)\\
&+ \frac{1}{\lambda_0^2}\left(\frac{1}{2} g^{ik} (f_r \mathfrak{f}^r) - (f^i \mathfrak{f}^k)\right) + \frac{1}{\lambda_0^2}\left(\frac{1}{12} g^{ik} g_{rsp} \mathfrak{g}^{rsp} - \frac{1}{2} \mathfrak{g}^{irs} g_{rs}{}^k\right) + \frac{f_r \mathfrak{g}^{irk}}{\lambda_0^2}.
\end{aligned}\right\} \text{(Id Komponenten des „Flußtensors“)}$$

---

* Es wird dabei die übliche allgemeine Tensoranalysis (der „absolute Differentialkalkül“) benutzt. Vgl. z. B. H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. 5. Auflage. Berlin, J. Springer, 1923.

Diese Gleichungen beschreiben *das Verhalten der Materie im Gravitationsfeld*, ebenso wie die allgemein invarianten Maxwellschen Gleichungen das Verhalten des Lichtes im Gravitationsfelde beschreiben. Nun folgt nach der üblichen Formulierung sowohl die Materie als auch das Licht im Gravitationsfeld der geodätischen Linie (das Licht speziell der sogenannten Nullinie); diese Tatsache muß aber, was das Licht anbetrifft, in den allgemein invarianten Maxwellschen Gleichungen enthalten sein*, und ebenso werden wir sehen, daß aus den hier aufgestellten Gleichungen dasselbe Verhalten der Materie sich ergibt.

Wie die Lichtstrahlen durch den Poyntingschen Strahlvektor, so werden die Bahnen der Materie durch den *„Geschwindigkeitsvektor"*

$$v_x = \frac{\overline{\mathfrak{S}^{01}}}{\overline{\mathfrak{S}^{00}}}, \quad v_y = \frac{\overline{\mathfrak{S}^{02}}}{\overline{\mathfrak{S}^{00}}}, \quad v_z = \frac{\overline{\mathfrak{S}^{03}}}{\overline{\mathfrak{S}^{00}}} \tag{Ie}$$

bestimmt; dabei bedeutet der Querstrich zeitliche Mittelwerte, die wir bilden müssen, da wir überall reell rechnen (in der üblichen Form der Wellenmechanik wird dafür durch komplexe Formulierung gesorgt). Um noch enger den Anschluß an die gewöhnliche Mechanik zu gewinnen, führen wir die *Komponenten der Beschleunigung* ein:

$$\left.\begin{aligned} p_x &= \frac{\partial v_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial v_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial v_x}{\partial z} v_z, \\ p_y &= \frac{\partial v_y}{\partial x} v_x + \frac{\partial v_y}{\partial y} v_y + \frac{\partial v_y}{\partial z} v_z, \\ p_z &= \frac{\partial v_z}{\partial x} v_x + \frac{\partial v_z}{\partial y} v_y + \frac{\partial v_z}{\partial z} v_z \end{aligned}\right\} \tag{If}$$

(im Anschluß an hydrodynamische Vorstellungen**). In den Gleichungen (Ia) bis (If) ist die Mechanik der Materie im Gravitationsfeld enthalten.

2. Gleichungen der Materiewellen im schwachen zentralen Gravitationsfeld in hinreichender Entfernung vom Zentrum. Um die Verwendbarkeit unserer Gleichungen an einfachen Beispielen zu prüfen, betrachten wir

---

* Dies ist im Beispiel der Einsteinschen Strahlenablenkung leicht zu zeigen. Vgl. Phys. ZS. **30**, 480, 1929.

** Vgl. ZS. f. Phys. **56**, 830, 1929.

ein schwaches Zentralfeld, das durch das Newtonsche Gravitationspotential

$$\Phi = -\frac{m_1}{r} \tag{1}$$

bestimmt ist; dann ist bekanntlich:

$$\left.\begin{aligned} &g_{00} = -(1+2\Phi), \quad g_{11} = g_{22} = g_{33} = (1-2\Phi), \\ &g^{00} = -(1-2\Phi), \quad g^{11} = g^{22} = g^{33} = (1+2\Phi), \\ &\sqrt{g} = 1-2\Phi, \\ &\text{und alle übrigen } g_{ik} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Wir beschränken uns noch auf große Entfernungen vom Zentrum, so daß wir höhere Potenzen von $1/r$ systematisch vernachlässigen. Es ist dann nach (Ia) und (Ib):

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{F}^i = \frac{\partial F}{\partial x_i}\,(i \neq 0), \quad \mathfrak{F}^0 = -(1-4\Phi)\frac{\partial F}{c\,\partial t}, \quad \mathfrak{F} = (1-2\Phi)F, \\ &\mathfrak{f}^i = f_i\,(i \neq 0), \quad \mathfrak{f}^0 = -(1-4\Phi)f_0, \\ &\mathfrak{f}^{ikl} = (1+4\Phi)\left(\frac{\partial f_{ik}}{\partial x_l} + \frac{\partial f_{kl}}{\partial x_i} + \frac{\partial f_{li}}{\partial x_k}\right)\,(i,k,l \neq 0), \\ &\mathfrak{f}^{0kl} = -\left(\frac{\partial f_{0k}}{\partial x_l} + \frac{\partial f_{kl}}{c\,\partial t} + \frac{\partial f_{l0}}{\partial x_k}\right), \\ &\mathfrak{g}^{ikl} = (1+4\Phi)\,g_{ikl}\,(i,k,l \neq 0), \quad \mathfrak{g}^{0kl} = -g_{0kl}, \\ &\mathfrak{G}^{iklr} = -(1+2\Phi)G_{iklr} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

(es gibt im wesentlichen nur eine Komponente).

$$\left.\begin{aligned} &\mathfrak{f}^{ik} = (1+2\Phi)\left(\frac{\partial f_k}{\partial x_i} - \frac{\partial f_i}{\partial x_k}\right) + (1+4\Phi)\sum_{r=1,2,3}\frac{\partial g_{ikr}}{\partial x_r} - \frac{\partial g_{ik0}}{c\,\partial t}\,(i,k \neq 0), \\ &\mathfrak{f}^{0i} = (1+2\Phi)\left(\frac{\partial f_0}{\partial x_i} - \frac{\partial f_i}{c\,\partial t}\right) - \sum_{r=1,2,3}\frac{\partial g_{0ir}}{\partial x_r}, \quad \mathfrak{f}^{i0} = -\mathfrak{f}^{0i}, \\ &-G_{iklm} = -\frac{\partial g_{ikl}}{\partial x_m} + \frac{\partial g_{ikm}}{\partial x_l} + \frac{\partial g_{klm}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{lim}}{\partial x_k}, \\ &(1-2\Phi)F = -(1-4\Phi)\frac{\partial f_0}{c\,\partial t} + \frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \frac{\partial f_3}{\partial x_3}; \\ &f_{ik} = \frac{\partial f_k}{\partial x_i} - \frac{\partial f_i}{\partial x_k} + (1+2\Phi)\sum_{r=1,2,3}\frac{\partial g_{ikr}}{\partial x_r} - (1-2\Phi)\frac{\partial g_{ik0}}{c\,\partial t}\,(i,k \neq 0), \\ &f_{0i} = \frac{\partial f_i}{c\,\partial t} - \frac{\partial f_0}{\partial x_i} + (1+2\Phi)\sum_{r=1,2,3}\frac{\partial g_{0ir}}{\partial x_r}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die so aus den Potentialen berechneten Werte der Feldgrößen setzen wir in (Ic) ein. Nach einer Rechnung, bei welcher außer den bereits

getroffenen Voraussetzungen die schiefe Symmetrie von g_{ikl} und G_{iklm} in allen Indizes ausschlaggebend ist, erhält man:

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2(1+4\Phi)}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) f_i = \frac{f_i}{\lambda_0^2(1+2\Phi)}, \quad (i=0,1,2,3) \tag{IIa}$$

$$\left(\Delta - \frac{1}{c^2(1+4\Phi)}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) g_{ikl} = \frac{g_{ikl}}{\lambda_0^2(1+2\Phi)}. \tag{IIb}$$

Diese Gleichungen für „Potentiale der Materie" im schwachen Gravitationsfelde sind von klarem Bau; in der Abwesenheit des Gravitationsfeldes genügen nämlich diese Potentiale nach Abschnitt 4 der anfangs zitierten Arbeit den Gleichungen von der Form:

$$\Delta u - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{u}{\lambda_0^2}.$$

Wir sehen nun, daß die obigen Gleichungen (II a) und (II b) für Potentiale aus dieser Gleichung dadurch entstehen, daß man c und λ_0 durch

$$c^* = c(1+2\Phi), \quad \lambda_0^* = \lambda_0(1+\Phi) \tag{III}$$

ersetzt; das sind aber gerade *die bekannten Einsteinschen Transformationsformeln für Lichtgeschwindigkeit c und die Länge λ_0* ($\lambda_0 = h/m_0 c$ ist ja eine Länge) *im Gravitationsfeld.* Schon diese Tatsache bezeugt, daß unsere Gleichungen das Verhalten der Materie im Gravitationsfelde richtig wiedergeben. Um eine konkrete Bestätigung dieser Behauptung zu gewinnen, wollen wir als Beispiel die Hyperbelbewegung in hinreichender Entfernung vom Zentrum eines (zentralen) Gravitationsfeldes untersuchen und zeigen, daß sie laut unseren Gleichungen in erster Näherung nach dem Newtonschen Gravitationsgesetz und der Newtonschen Bewegungsgleichung erfolgt. Bevor wir dies ausführen, wollen wir noch eine Betrachtung einschalten, die zur allgemeinen Orientierung über die Anlage der auszuführenden Rechnung nützlich ist.

3. Einschaltung über ebene Materiewellen in Abwesenheit des Gravitationsfeldes. Im feldlosen Raum haben unsere Gleichungen der Materiewellen die im Abschnitt 3 der anfangs zitierten Arbeit gegebene Form. Sucht man nun ebene Materiewellen von der Form:

$$\left.\begin{aligned} f_0 = g_0 &= \sin\frac{1}{\lambda}\left(c\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}\cdot t - (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})\right), \\ \mathfrak{f} = \mathfrak{a}\sin\frac{1}{\lambda}\left(c\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}\cdot t - (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})\right), &\quad \mathfrak{g} = \mathfrak{b}\sin\frac{1}{\lambda}\left(c\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}\cdot t - (\mathfrak{r}\,\mathfrak{n})\right), \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

so findet man*:

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{M} &= \frac{1}{\lambda}[\mathfrak{a},\mathfrak{n}] + \frac{1}{\lambda}\left(\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}\,\mathfrak{b}-\mathfrak{n}\right),\\
\mathfrak{N} &= \frac{1}{\lambda}[\mathfrak{b},\mathfrak{n}] + \frac{1}{\lambda}\left(-\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}\,\mathfrak{a}+\mathfrak{n}\right),\\
M_0 &= -\frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}} + \frac{1}{\lambda}(\mathfrak{b},\mathfrak{n}),\\
N_0 &= \frac{1}{\lambda}\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}} - \frac{1}{\lambda}(\mathfrak{a},\mathfrak{n}),
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

(cos der Phase ist weggelassen; eckige Klammer bezeichnet das vektorielle, runde das skalare Produkt), und daraus durch zeitliche Mittelwertbildung (wegen $\overline{\cos^2} = \overline{\sin^2} = 1/2$) für die Dichte $\bar{l}_0$ und den Fluß $\mathfrak{l}$:

$$\left.\begin{aligned}
\bar{l}_0 &= \sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}\cdot\frac{1}{2\lambda^2}\left\{\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}(\mathfrak{a}^2+\mathfrak{b}^2+2)-2\left((\mathfrak{a}\mathfrak{n})+(\mathfrak{b}\mathfrak{n})+[\mathfrak{a},\mathfrak{b}]\cdot\mathfrak{n}\right)\right\},\quad \left(\lambda_0=\frac{h}{m_0 c}\right),\\
\frac{\bar{\mathfrak{l}}}{c} &= \mathfrak{n}\cdot\frac{\bar{l}_0}{\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}},
\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und für die Geschwindigkeit des Flusses $\mathfrak{v}$

$$\mathfrak{v} = \frac{\bar{\mathfrak{l}}}{\bar{l}_0} = \mathfrak{n}\cdot\frac{c}{\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\lambda_0^2}}}; \tag{7a}$$

daraus folgt ohne weiteres:

$$\lambda = \frac{h}{\frac{m_0 v}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}} \quad \text{und} \quad h\nu = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{(Formeln von de Broglie und Einstein).}$$

Man sieht hieraus, daß ohne Beschränkung der Allgemeinheit

$$\mathfrak{a} = \mathfrak{b} = \mathfrak{e}_z$$

($\mathfrak{e}_z$ = Einheitsvektor der z-Achse) gesetzt werden kann. Ferner muß man, wenn man von der relativistischen Verfeinerung der Mechanik ab-

* Die Rechnung ist für die als Spezialfall in unseren Gleichungen enthaltenen elektrodynamischen Gleichungen der Weyl-Eddingtonschen Theorie ausgeführt in Ann. d. Phys. (5) **2**, 485, 1929.

sehen will, λ/λ_0 als groß (λ_0/λ als klein) betrachten, in welchem Falle unsere Formeln einfach:

$$\left.\begin{aligned} \bar{l}_0 &= \frac{2}{\lambda_0^2}, \\ v &= \frac{\bar{l}}{\bar{l}_0} = \mathfrak{e}_z \cdot \frac{h}{m_0 \lambda} \end{aligned}\right\} \begin{array}{l}\text{(die nicht relativistische} \\ \text{de Broglie-Formel)}\end{array} \tag{8}$$

werden.

4. Hyperbelbewegung der Materie im schwachen zentralen Gravitationsfeld in hinreichender Entfernung vom Zentrum; Aufstellung der Lösung. Die Gleichungen (II a) und (II b) für Materiepotentiale sind von der Form:

$$\Delta u - \frac{1}{c^2(1+4\Phi)} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{u}{\lambda_0^2 (1+2\Phi)}; \tag{9}$$

für rechnerische Zwecke ist es vorteilhafter, sie (unter Beachtung der Kleinheit von Φ) in der Form

$$\Delta u - (1-4\Phi) \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{1-2\Phi}{\lambda_0^2} \cdot u \tag{10}$$

zu schreiben. Für große r und unter Vernachlässigung der relativistischen Verfeinerung (λ/λ_0 groß) hat diese Gleichung (10) als angenäherte Lösung*

$$u = \sin P \quad \text{mit} \quad P = \frac{1}{\lambda}\left\{\frac{\lambda}{\lambda_0} t + z + m_1 \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2} \lg(z+r)\right\}, \tag{11}$$

die einer in $z = +\infty$ ebenen, in der $-z$-Richtung laufenden Welle entspricht (von nun an wird überall $c = 1$ gesetzt). Es gilt dabei

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{1}{\lambda_0} \cos P, \\ \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\lambda}{\lambda_0^2} \frac{m_1 x}{r(z+r)} \cos P, \\ \frac{\partial u}{\partial y} &= \frac{\lambda}{\lambda_0^2} \frac{m_1 y}{r(z+r)} \cos P, \\ \frac{\partial u}{\partial z} &= \frac{1}{\lambda}\left(1 + \frac{\lambda^2}{\lambda_0^2} \frac{m_1}{r}\right) \cos P. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

5. Fortsetzung: Berechnung des Flußvektors und der Geschwindigkeit. Unserer Berechnung legen wir folgende Voraussetzungen zugrunde:

* Vgl. Phys. ZS. **30**, 480, 1929; ZS. f. Phys. **56**, 830, 1929.

a) m_1 in (1) ist klein (schwaches Gravitationsfeld) und die höheren Potenzen von $1/r$ werden vernachlässigt (die Bewegung geschieht in großer Entfernung vom Zentrum);

b) Vernachlässigung der relativistischen Verfeinerung der Mechanik: λ/λ_0 ist groß, λ_0/λ klein (vgl. Abschnitt 3);

c) entsprechend dem Abschnitt 3 und nach Formel (11) setzen wir:

$$\left.\begin{aligned} f_1 = f_2 = g_{023} = g_{031} = 0, \\ f_3 = u, \quad f_0 = -u, \\ g_{123} = u, \quad g_{012} = -u, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

(die Vorzeichen entsprechen unserer Festsetzung des Trägheitsindex der metrischen Fundamentalform). In den Potentialen steht $\sin P$, in den Ableitungen und somit auch in den Feldgrößen $\cos P$; da wir aber zeitliche Mittelwerte bilden, ist dies (wegen $\overline{\cos^2 P} = \overline{\sin^2 P} = 1/2$) belanglos. Wir haben nun, um (1e) und (1f) anzuwenden, aus (1d):

$$\left.\begin{aligned} -\mathfrak{S}^{0i} = &\left(f^0{}_r \mathfrak{f}^{ri} + \frac{1}{4} g^{0i} f_{rs} \mathfrak{f}^{rs}\right) \\ &+ \left(\frac{1}{2} g^{0i} \mathfrak{F} F - \mathfrak{f}^{0i} F\right) + \left(\frac{1}{48} g^{0i} \mathfrak{G}^{mrsp} G_{mrsp} + \frac{1}{2} f_{rs} \mathfrak{G}^{0rsi}\right) \\ &+ \frac{1}{\lambda_0^2}\left(\frac{1}{2} g^{0i}(f_r \mathfrak{f}^r) - (f^0 \mathfrak{f}^i)\right) + \frac{1}{\lambda_0^2}\left(\frac{1}{12} g^{0i} g_{rsp} \mathfrak{g}^{rsp} - \frac{1}{2} \mathfrak{g}^{0rs} g_{rs}{}^i\right) + \frac{f_r \mathfrak{g}^{0ri}}{\lambda_0^2}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Bei der Berechnung von $\overline{\mathfrak{S}^{00}}$, $\overline{\mathfrak{S}^{01}}$, $\overline{\mathfrak{S}^{02}}$, $\overline{\mathfrak{S}^{03}}$ muß man noch beachten, daß nach (12) $\frac{\partial u}{\partial x}$ und $\frac{\partial u}{\partial y}$ von höherer Ordnung in $\frac{1}{r}$ sind als $\frac{\partial u}{\partial t}$ und $\frac{\partial u}{\partial z}$.

Unter Benutzung der Formeln (1) bis (4), (12) und (13) findet man nach längerer, aber müheloser Rechnung folgende Resultate:

$$\begin{aligned} \text{für } \overline{\mathfrak{S}^{01}} \text{ ist die erste Zeile von (14)} &= -\frac{\lambda}{\lambda_0^3} \frac{m_1 x}{r(z+r)}, \\ \text{„ zweite „ „ „} &= -\frac{\lambda}{\lambda_0^3} \frac{m_1 x}{r(z+r)}, \\ \text{„ dritte „ „ „} &= 0; \end{aligned}$$

ebenso gestaltet sich die Berechnung von $\overline{\mathfrak{S}^{02}}$;

$$\begin{aligned} \text{für } \overline{\mathfrak{S}^{03}} \text{ ist die erste Zeile von (14)} &= 0, \\ \text{„ zweite „ „ „} &= -\left(\frac{1}{\lambda_0^2} + \frac{2}{\lambda \lambda_0} + 2\frac{\lambda}{\lambda_0^3}\frac{m_1}{r}\right), \\ \text{„ dritte „ „ „} &= \frac{1}{\lambda_0^2}; \end{aligned}$$

schließlich ist für $\overline{\Xi^{00}}$

$$\text{die erste Zeile von (14)} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda_0^2} + 2\frac{\lambda}{\lambda_0^3}\frac{m_1}{r}\right),$$

$$\text{„ zweite „ „ „} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\lambda_0^2} + 2\frac{\lambda}{\lambda_0^3}\frac{m_1}{r}\right),$$

$$\text{„ dritte „ „ „} = \frac{1}{\lambda_0^2}.$$

Es ergibt sich also

$$\left.\begin{aligned}
\overline{\Xi^{00}} &= \frac{2}{\lambda_0^2} + 2\frac{\lambda}{\lambda_0^3}\frac{m_1}{r},\\
\overline{\Xi^{01}} &= -2\frac{\lambda}{\lambda_0^3}\frac{m_1 x}{r(z+r)},\\
\overline{\Xi^{02}} &= -2\frac{\lambda}{\lambda_0^3}\frac{m_1 y}{r(z+r)},\\
\overline{\Xi^{03}} &= -\left(\frac{2}{\lambda\lambda_0} + 2\frac{\lambda}{\lambda_0^2}\frac{m_1}{r}\right),
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV a)}$$

und somit nach (I e) für die „Flußgeschwindigkeit“

$$\left.\begin{aligned}
v_x &= -\frac{\lambda}{\lambda_0}\frac{m_1 x}{r(z+r)},\\
v_y &= -\frac{\lambda}{\lambda_0}\frac{m_1 y}{r(z+r)},\\
v_z &= -\frac{\lambda_0}{\lambda} - \frac{\lambda}{\lambda_0}\frac{m_1}{r}.
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV b)}$$

6. Fortsetzung: Berechnung der Beschleunigung, Aufstellung der dynamischen Bewegungsgleichung und Bestimmung der Bahn. Nach (I f) haben wir unter Berücksichtigung der Größenordnungen:

$$p_x = v_z\frac{\partial v_x}{\partial z}, \qquad p_y = v_z\frac{\partial v_y}{\partial z}, \qquad p_z = v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}; \qquad (15)$$

und dies ergibt nach (IV b):

$$\left.\begin{aligned}
p_x &= -\frac{\lambda_0}{\lambda}\cdot\frac{\lambda}{\lambda_0}\frac{m_1 x}{r^3} = -\frac{m_1 x}{r^3},\\
p_y &= -\frac{m_1 y}{r^3},\\
p_z &= -\frac{\lambda_0}{\lambda}\cdot\frac{\lambda}{\lambda_0}\frac{m_1 z}{r^3} = -\frac{m_1 z}{r^3},
\end{aligned}\right\} \qquad (16)$$

somit

$$m_0 p_x = -\frac{m_0 m_1}{r^2}\cdot\frac{x}{r}, \quad m_0 p_y = -\frac{m_0 m_1}{r^2}\cdot\frac{y}{r}, \quad m_0 p_z = -\frac{m_0 m_1}{r^2}\cdot\frac{z}{r}. \qquad \text{(V)}$$

Auf diese Weise ergibt sich das Newtonsche Gravitationsgesetz und auch die mechanische Gleichung von Newton für die „Flußbeschleunigung" der Materiewelle im Gravitationsfeld. Die Form der Bahn ergibt sich aus der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{v_x} = \frac{dz}{v_z},$$

wo v_x, v_z aus (IV b) einzusetzen sind; daß diese *Bahn eine Hyperbel vom Asymptotenwinkel*

$$2m_1\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 \cdot \frac{1}{R} = \frac{2m_1}{v_0^2} \cdot \frac{1}{R} = \frac{m_0 m_1}{\left(\frac{m_0 v_0^2}{2}\right)} \cdot \frac{1}{R} \tag{17}$$

ist [R = Scheitelabstand vom Zentrum, v_0 = Geschwindigkeit in $z = +\infty$ laut (IV b)], ist an einer anderen Stelle gezeigt worden*.

7. *Allgemein koordinateninvariante Gleichungen der Materiewellen im elektromagnetischen Felde. Eichinvarianz.* Die erwähnten Gleichungen ergeben sich aus unseren Gleichungen (I) dadurch, daß man gewöhnliche Differentialquotienten durch Operatoren

$$\frac{\partial}{\partial x_i} + \alpha \varphi_i$$

ersetzt (φ_i elektromagnetische Potentiale, α eine Konstante). Es entsteht auf diese Weise das Gleichungssystem:

$$\left.\begin{aligned}
&\mathfrak{f}^{ik} = \sqrt{g}\, g^{ir} g^{ks}\left(\frac{\partial f_s}{\partial x_r} - \frac{\partial f_r}{\partial x_s}\right) + \alpha(\varphi^i \mathfrak{f}^k - \varphi^k \mathfrak{f}^i) + \frac{\partial \mathfrak{g}^{ikr}}{\partial x_r} + \alpha \varphi_r \mathfrak{g}^{ikr},\\
&-G_{iklm} = -\frac{\partial g_{ikl}}{\partial x_m} + \frac{\partial g_{ikm}}{\partial x_l} + \frac{\partial g_{klm}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{lim}}{\partial x_k} + \alpha(-\varphi_m g_{ikl} + \varphi_l g_{ikm} + \varphi_i g_{klm} + \varphi_k g_{lim}),\\
&\mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{f}^k}{\partial x_k} + \alpha(\varphi_k \mathfrak{f}^k);
\end{aligned}\right\} \text{(VI a)}$$

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial \mathfrak{f}^{ik}}{\partial x_k} + \alpha \varphi_k \mathfrak{f}^{ik} - (\mathfrak{F}^i + \alpha \varphi^i \mathfrak{F}) = -\frac{\mathfrak{f}_i}{\lambda_0^2},\\
&\mathfrak{f}^{ikl} + \alpha(\varphi^l \mathfrak{f}^{ik} + \varphi^i \mathfrak{f}^{kl} + \varphi^k \mathfrak{f}^{li}) + \frac{\partial \mathfrak{G}^{iklr}}{\partial x_r} + \alpha \varphi_r \mathfrak{G}^{iklr} = \frac{\mathfrak{g}^{ikl}}{\lambda_0^2}.
\end{aligned}\right\} \text{(VI b)}$$

---

* Phys. ZS. **30**, 480, 1929; ZS. f. Phys. **56**, 830, 1929. Der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnung der Hyperbelbewegung der neutralen Materie im Gravitationsfeld auf Grund der allgemein invarianten Gleichungen der Materiewellen steht dort gegenüber: einerseits die Berechnung der Hyperbelbewegung des Lichtes (Einsteinsche Strahlenablenkung) im Gravitationsfeld auf Grund der allgemein invarianten Maxwellschen Gleichungen des elektromagnetischen Feldes, andererseits die Berechnung der Hyperbelbewegung der geladenen Materie im elektromagnetischen Felde

Laut diesen Gleichungen sind bekanntlich die Potentiale der Elektrizität und der Materie durch ein „Prinzip der Eichinvarianz" miteinander verbunden, welches darin besteht, daß die Gleichungen ungeändert bleiben wenn man gleichzeitig

$$f_i = \lambda \bar{f}_i, \quad g_{ikl} = \lambda \overline{g_{ikl}}$$

und

$$\varphi_i = \bar{\varphi}_i - \frac{1}{\alpha} \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x_i}.$$

setzt. Dagegen gilt hier das Weylsche Prinzip der Eichinvarianz nicht, welches die Potentiale der Elektrizität und der Gravitation in den elektromagnetischen und den Gravitationsgleichungen verbindet; denn wenn man in unseren Gleichungen gleichzeitig

$$g_{ik} = \lambda \overline{g_{ik}}$$

und

$$\varphi_i = \bar{\varphi}_i - \text{const.} \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x_i}.$$

setzt, bleiben sie nicht erhalten. Das liegt schon daran, daß in diesen Gleichungen Tensoroperationen und Operationen mit Tensordichten additiv verbunden werden und Dichten von verschiedenem Rang und Eichgewicht auftreten. Es ist zwar möglich, daß durch das Umeichen der metrischen Fundamentalform auch die Potentiale der Materie in gewisser Weise mitgenommen werden, da sie ja z. B. beim Elektron, korpuskular gesprochen, mit seinem elektrischen und magnetischen Moment in Beziehung stehen, doch scheint es auf den ersten Blick auch dann unmöglich, die Eichinvarianz zu erzielen. Der erörterte Zusammenhang scheint mir für die Aufklärung der gegenseitigen Beziehung von Gravitation, Elektrizität und Materie von Wichtigkeit zu sein. Das Prinzip der Eichinvarianz verbindet nach den Gleichungen (I), die das Verhalten der Materie im Gravitationsfeld richtig wiedergeben, einerseits die Elektrizität und die Materie, andererseits (nach Weyl) Elektrizität und Gravitation in den Gleichungen der Elektrodynamik und der Gravitationstheorie; es scheint aber an einer grundlegenden Eigenschaft der Materie zu liegen, daß man dieses letzte Prinzip auch in den Gleichungen (I) der Materiewellen nicht als gültig nachweisen kann.

Zürich, den 25. Februar 1931.

(Rutherfordscher α-Strahlenversuch) auf Grund der „eichinvarianten" Gleichungen der Materiewellen im elektromagnetischen Felde. Dieser ganze Zusammenhang scheint mir instruktiv zu sein, auch in Rücksicht auf den Abschnitt 7.

Intensitätsmessungen im Kupferbogen.

(Erwiderung zur gleichnamigen Bemerkung der Herren L. S. Ornstein und D. Vermeulen.)

Von **W. B. Nottingham,** Bartol Research Foundation in Swarthmore, Pennsylvania, Ver. St. Nordamerikas.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Februar 1931.)

Von Ornstein und Vermeulen ist die frühere Arbeit des Verfassers über den Mechanismus des normalen Kupferbogens in drei wesentlichen Punkten kritisiert worden. Sie behaupten: 1. daß die Wahrscheinlichkeit der Anregung der metastabilen Zustände $m^2D_{2,3}$ im Kupferatom durch Elektronenstoß sehr klein sei; 2. daß für alle Zustände die Anregungswahrscheinlichkeit erst bei Elektronengeschwindigkeiten sehr viel größer als der zur Anregung eben erforderlichen ihr Maximum erreichen soll; 3. daß bei den Intensitätsmessungen des Verfassers Selbstabsorption eine bedeutende Rolle gespielt haben muß. Die letzte Behauptung stützen Ornstein und Vermeulen auf eigene Intensitätsmessungen an den beiden Linien λ 3248 und λ 3274 Å, für welche sie eine von dem theoretisch zu erwartenden Intensitätsverhältnis 2 : 1 (Summenregel!) bedeutend abweichende Zahl finden. — In Erwiderung dieser Kritik wird in dieser Arbeit hervorgehoben: 1. daß die Versuche von Franck und Einsporn und von Messenger deutlich zeigen, daß der metastabile Zustand des Quecksilberatoms durch Elektronenstoß ohne Schwierigkeit angeregt werden kann. 2. Die kürzlich veröffentlichte Untersuchung von Michels über die Anregungsfunktion im Helium ergibt ein scharfes Maximum der Anregung, wenn die Elektronenenergie die Anregungsspannung um einen kleinen Bruchteil von einem Volt übersteigt. 3. Es werden neue lichtelektrische Messungen des Verfassers über das Intensitätsverhältnis der Kupferdubletten mitgeteilt, welche zeigen, daß das Verhältnis 2 : 1 für den *normalen Bogen* im Stromstärkebereich von 2,0 bis 6,0 Amp. gültig bleibt. Gerade das von Ornstein und Vermeulen herangezogene Kriterium ergibt somit, daß bei meinen früheren Versuchen die Selbstabsorption sicher verschwindend klein gewesen ist.

Einleitung. Anläßlich einer von den Herren L. S. Ornstein und D. Vermeulen* ausgeübten Kritik gegen die Arbeit des Verfassers** über den Mechanismus des normalen Kupferbogens sind einige Messungen dieser Arbeit mit einer neuen und verbesserten Apparatur wiederholt worden. Die im folgenden besprochenen neuen Ergebnisse stimmen mit den früheren Messungen des Verfassers gut überein. Außerdem machen die neuen Versuche es wahrscheinlich, daß die Ursache der schlechten Übereinstimmung zwischen den Messungen von Ornstein und Vermeulen und den meinigen in der grundsätzlichen Begrenzung liegt, mit welcher die photographische

---

* L. S. Ornstein u. D. Vermeulen, ZS. f. Phys. **64**, 657, 1930.
** W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **207**, 299, 1929.

Methode der Bestimmung von Linienintensitäten behaftet ist, wenn es sich um eine Lichtquelle mit so vielen möglichen verschiedenen Formen wie beim offenen Kupferbogen handelt.

Ergebnisse der ersten Untersuchung des Verfassers. Obwohl die Hauptresultate der ersten Arbeit des Verfassers von Ornstein und Vermeulen erwähnt worden sind, mag es vielleicht nicht überflüssig sein, die wesentlichen Punkte hier noch einmal hervorzuheben. Verwendet wurde ein Lichtbogen zwischen zwei Kupferelektroden in Luft. Im gleichen Abstand von beiden konnte eine kleine Sonde durch den Bogen gedreht werden in einer Ebene senkrecht zur Achse des Bogens. Unter Konstanthalten der Verhältnisse im Bogen wurde der Strom im Sondenkreis als Funktion der angelegten Sondenspannung gemessen und die Meßresultate nach der bekannten Theorie von Langmuir* berechnet. In dieser Weise bekommt man das Potential des Raumes, die mittlere Energie der Elektronen sowie ein Maß der Elektronenkonzentration. Letztere ließ sich angenähert darstellen durch die empirische Formel

$$n_e = n_0 10^{\alpha i}, \tag{1}$$

wo n_e = Elektronenkonzentration, i = Strom in Bogen, n_0 = Konstante und $\alpha = 0{,}065$ Amp.$^{-1}$ (Konstante).

Die Messung der Strahlungsintensität geschah nach einer lichtelektrischen Methode, wobei das Licht in einer besonderen Weise fokussiert wurde. Durch eine Linse wurde ein Bild des Bogens auf den Eintrittsspalt des Monochromators geworfen. Durch vorhergehende Drehung um 90° mittels zweier Quarzprismen erhielt man ein Bild des Bogens mit *wagerechter* Achse, welche von dem Spalt *senkrecht* geschnitten wurde. In dieser Weise konnte nur die Strahlung aus einer dünnen zylindrischen Scheibe des Bogens senkrecht zur Achse geschnitten in den Monochromator eintreten. Von dem zweiten Spalt des Monochromators wurde ein bestimmtes Wellenlängengebiet ausgesondert; diese Strahlung fiel auf eine lichtelektrische Zelle. Der lichtelektrische Strom dividiert durch den Bogenstrom gibt ein Maß der vom Volumenelement ausgestrahlten Energie des betreffenden Wellenlängenbereiches, weil das Volumen der oben erwähnten Scheibe senkrecht zur Bogenachse dem Strom im Bogen proportional ist. Dabei wird angenommen:

1. Die Anregungsverhältnisse bleiben praktisch dieselben über das ganze Volumen der Scheibe.

* I. Langmuir u. Mott-Smith, Gen. Electr. Rev. **27**, 449, 538, 616, 762, 810, 1924.

2. In der Scheibe findet keine merkliche Absorption der zu messenden Strahlung statt.

3. Die Empfindlichkeit der lichtelektrischen Zelle bleibt konstant über die ganze zur Verwendung kommende Fläche.

Die Berechtigung der ersten Annahme ergibt sich aus einer Reihe unveröffentlichter Versuche des Verfassers über die Eigenschaften und Dimensionen des Bogens. Die Richtigkeit der zweiten Annahme ist von Ornstein und Vermeulen in Frage gestellt worden, ergibt sich aber aus neuen Messungen, die weiter unten besprochen werden. Die Frage nach der Empfindlichkeit der lichtelektrischen Zelle wird ebenfalls berücksichtigt werden.

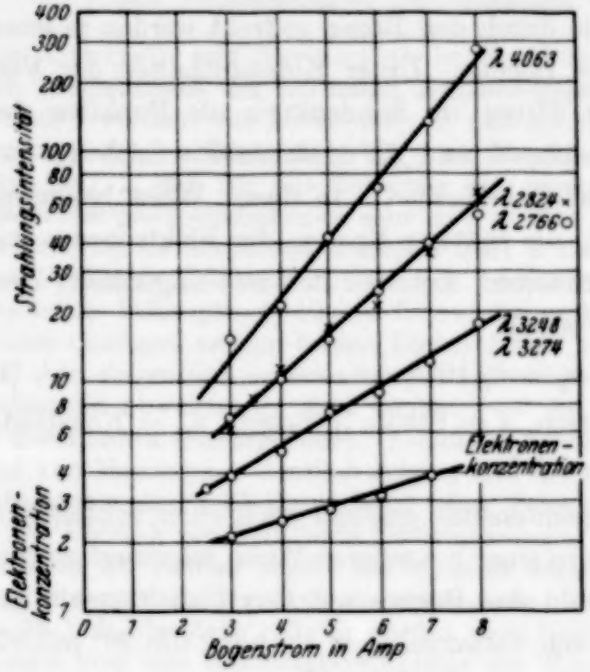


Fig. 1.

Die Strahlungsintensität pro Volumeneinheit läßt sich durch eine empirische Formel vom selben Typus wie (1) als Funktion vom Bogenstrom darstellen:

$$l = l_0 \, 10^{p\alpha i}, \qquad (2)$$

wo l = Strahlungsintensität pro Volumeneinheit, i = Bogenstrom, l_0 = eine Konstante, α = Konstante in Formel (1), $\alpha = 0{,}065$ Amp.$^{-1}$, $p = 2$, 3 oder 4, abhängig von der Energie des angeregten Zustandes.

Diese experimentellen Ergebnisse sind aus Fig. 1 ersichtlich.

Die Konstante (α) ergibt sich aus der Neigung der als „Elektronenkonzentration" bezeichneten Geraden, die Neigung der Linie „λ 3248 Å" gibt 2α usw.

Das Niveauschema in Fig. 2 zeigt deutlich, daß die Neigung jeder Geraden in Fig. 1 und damit $p\alpha$ in einfacher Weise mit dem Energiewert des entsprechenden Anfangsniveaus im Kupferatom verknüpft ist.

So findet man z. B., daß die Linien, deren Anfangsterme zwischen 4,2 und 6,3 Volt fallen, durchschnittlich eine stufenweise fortschreitende Anregung durch drei Elektronen, jede mit einer Energie im Mittel 2,1 Volt

benötigen. Diese Auffassung fordert, daß die Konzentration der metastabilen Atome in den beiden $m^2D_{2,3}$-Zuständen der Elektronenkonzentration proportional geht, was mit der Annahme gleichbedeutend ist, daß diese Zustände durch Elektronenstoß vom Grundzustand aus direkt angeregt werden können. Die zweite Stufe ist dann die Anregung der $2\,^2P_{1,2}$-Zustände durch Stöße zwischen Elektronen und metastabilen Atomen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß die direkte Anregung der $2\,^2P_{1,2}$-Zustände durch Elektronen mit einer Energie von 3,8 Volt oder mehr möglich ist, aber der Umstand, daß im untersuchten Stromstärkegebiet die Intensität

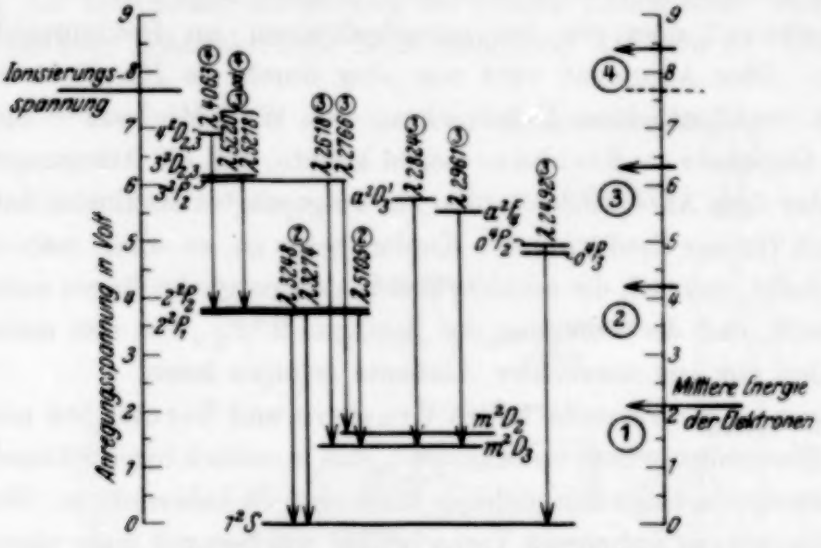


Fig. 2. Niveauschema des Kupferatoms.

der λ 3248-, λ 3274-Dubletten dem Quadrat der Elektronenkonzentration proportional geht, zeigt, daß die Anregung durch kumulative Wirkung von zwei Elektronen eine ausschlaggebende Rolle spielen muß.

Diskussion der Kritik von Ornstein und Vermeulen. Gegen diese Darstellung sind nun von Ornstein und Vermeulen besonders an zwei Punkten Einwände erhoben worden. Erstens sollte die Anregung eines metastabilen Zustandes durch Elektronenstoß sehr unwahrscheinlich sein. Zweitens wird behauptet, daß die Anregungsfunktion für Elektronenstoß erst weit oberhalb der Anregungsspannung ihr Maximum erreicht.

Gegen die Berechtigung des ersten Einwandes sprechen die Versuche von Franck und Einsporn*, sowie die spätere Untersuchung von Helen Messenger**, welche ganz deutlich erkennen lassen, daß die Anregung

* J. Franck u. W. Einsporn, ZS. f. Phys. **2**, 18, 1920.
** Helen Messenger, Phys. Rev. **28**, 962, 1926.

des metastabilen Zustandes des Quecksilberatoms durch direkten Elektronenstoß gar nicht unwahrscheinlich ist. Obwohl diese Versuche keinen Vergleich der Anregungswahrscheinlichkeit des metastabilen Zustandes mit der Wahrscheinlichkeit der Resonanzlinienanregung beabsichtigten, deutet doch der Umstand, daß in den Kurven von Franck und Einsporn beide Prozesse mit etwa derselben Schärfe erkennbar sind, darauf hin, daß die Anregungswahrscheinlichkeiten nicht ungeheuer verschieden sein können, wenn die verfügbare Energie nur mit wenigen Bruchteilen von einem Volt die zur Anregung erforderliche Mindestenergie übersteigt.

Der zweite Einwand scheint sich hauptsächlich auf die Arbeit von W. Elenbaas* über die Anregungsfunktionen im Heliumspektrum zu stützen. Dies Argument wird nun aber durch die Resultate einer erst kürzlich veröffentlichten Untersuchung von W. C. Michels** entkräftet, der im Gegensatz zu Elenbaas zeigen konnte, daß die Anregungsfunktion dicht über dem Anregungspotential ein ausgeprägtes Maximum hat. Trifft dies auch für das Spektrum des Kupferbogens zu, so erhält man eine gute Stütze dafür, daß sich die mittlere Elektronenenergie im Bogen automatisch so einstellt, daß die Anregung der Zustände $2\,^2P_{1,2}$ von den metastabilen Zuständen aus mit maximaler Ausbeute erfolgen kann.

Gegen meine Versuche haben Ornstein und Vermeulen noch einen dritten Einwand erhoben: sie behaupten, daß in meinen Intensitätsmessungen Selbstabsorption eine entscheidende Rolle gespielt haben müsse. Sie stützen diese Behauptung auf eigene Versuche, bei welchen mit einer photographischen Methode die relative Intensität der beiden Linien $1\,^2S - 2\,^2P_2$ (3248 Å) und $1\,^2S - 2\,^2P_1$ (3274 Å) im Kupferbogen gemessen wurde, mit dem Ergebnis, daß die Summenregel in diesem Falle nicht gültig sei. Allerdings erscheint es gar nicht sicher, daß es Ornstein und Vermeulen wirklich gelungen ist, während der ganzen Expositionszeit die *Normalform* des Bogens aufrechtzuerhalten. Im ganzen Bereich der Stromstärke von 1,0 bis 8,0 Amp. gibt es zwei oder sogar mehrere verschiedene Bogenformen, und die Dauer jeder der entsprechenden Zustände übersteigt selten eine Minute. Unter Umständen können innerhalb einer Minute mehrere Wechsel der Bogenform stattfinden. In der früheren Arbeit des Verfassers wurden keine Messungen über das Intensitätsverhältnis der Kupferdubletten angestellt; in der letzten Zeit habe ich aber nach einer lichtelektrischen Methode solche Messungen ausgeführt *unter Bedingungen, die mit denjenigen bei meiner früheren Arbeit identisch* waren, und habe dabei gefunden, daß

* W. Elenbaas, ZS. f. Phys. **59**, 289, 1930.
** W. C. Michels, Phys. Rev. **36**, 1362, 1930.

für das in Frage kommende Stromstärkegebiet *dies Verhältnis tatsächlich von der Stromstärke unabhängig und gleich dem theoretischen Wert* 2:1 *ist.* Daraus geht hervor, daß im *normalen Kupferbogen* keine merkliche Selbstabsorption stattfindet. Eine weitere Stütze für die Richtigkeit dieser Auffassung ergibt sich aus einigen Versuchen, in denen Strahlung von der Wellenlänge 3248 Å eines Kupferbogens direkt durch einen zweiten Bogen derselben Art geschickt wurde, wobei keine Andeutung von Absorption gefunden werden konnte.

Neue Versuche über die Strahlung des normalen Kupferbogens. Für die Messung des Intensitätsverhältnisses der beiden Linien 3248 und 3274 Å wurde eine neue lichtelektrische Zelle besonderer Art gebaut. Diese Zelle

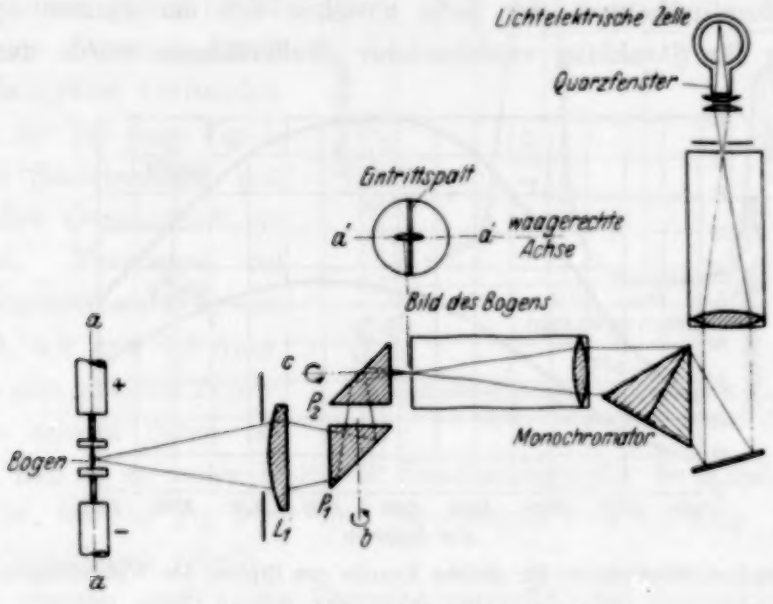


Fig. 3. Schema der optischen Anordnung.

hatte eine 5,0 cm lange, 4,3 cm weite zylindrische Elektrode aus Nickelblech, welche im Vakuum mit einer dünnen Natriumschicht bedeckt wurde. Der Zylinder war beiderseitig geschlossen, mit Ausnahme einer kleinen Öffnung, durch welche die ringförmige Auffangelektrode aus Nickel eingeführt war. Letztere war so gestellt, daß die durch einen breiten Spalt im Nickelzylinder eintretende Strahlung die Innenwand des Zylinders erreichte, ohne die Auffangelektrode zu treffen. Die Strahlung trat durch ein direkt an das Pyrexgefäß angeschmolzenes Quarzfenster vom Durchmesser 2,5 cm in die Zelle ein. Um die Empfindlichkeit zu steigern, wurde die Zelle vor dem Abschmelzen mit gereinigtem Argon von geeignetem Druck gefüllt. Fig. 3 zeigt schematisch die optische Anordnung. Durch

die Linse L_1 wird ein Bild des Bogens auf den ersten Spalt des Monochromators geworfen, nachdem die Strahlung die beiden rechtwinkligen Prismen P_1 und P_2 passiert hat, die so eingestellt sind, daß die Achse des Bildes um 90^0 gedreht erscheint*. Außerdem kann P_2 einzeln um einen kleinen Winkel gedreht werden zur Kompensation der seitlichen Bewegung des Bogens, hervorgerufen durch das Gleiten der Ansatzfläche des Bogens über den Elektroden. Dadurch gelang es, während der Zeit einer Messung das Bild des Bogens auf dem Spalt festzuhalten. Der lichtelektrische Strom wurde mittels Kompensationsbrücke mit Verstärker** und Galvanometer gemessen unter Verwendung von „FP-54-Pliotronen"***, die in freundlichster Weise von der General Electric Company zur Verfügung gestellt wurden.

Die Empfindlichkeit der Zelle einschließlich der ganzen optischen Anordnung für Strahlung verschiedener Wellenlängen wurde durch Ab-

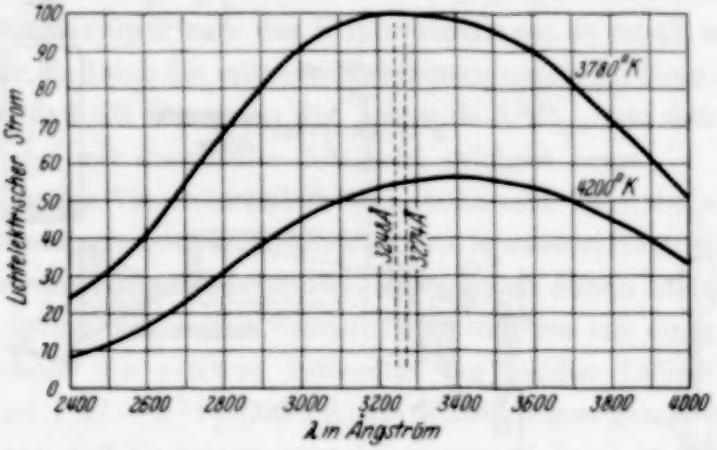


Fig. 4. Empfindlichkeitskurve für gleiche Energie pro Einheit des Wellenlängengebiets.

bilden des positiven Kraters eines Kohlebogens auf den Eintrittsspalt des Monochromators bestimmt. Dabei war die untere, negative Kohle senkrecht, während die positive Kohle oben befestigt war, unter einem Winkel von 45^0 gegen die Lotlinie geneigt. Wäre die Strahlungstemperatur der positiven Kohle im ultravioletten Gebiet bekannt, so ließe sich in dieser Weise die Empfindlichkeitskurve genau bestimmen. Nach den Untersuchungen, die über diesen Gegenstand veröffentlicht worden

* In Fig. 3 ist die Anordnung der Einfachheit halber als in einer Ebene liegend gezeichnet. Die wirkliche Versuchsanordnung erhält man durch zwei Drehungen von je 90^0 um die Achsen b und c.

** W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **209**, 287, 1930.

*** G. Metcalf u. B. Thompson, Phys. Rev. **36**, 1489, 1930; L. A. Du Bridge, ebenda **37**, 339, 1931.

sind, dürfte die Temperatur im Gebiet 3780 bis 4200° K liegen. Unter solcher Annahme gibt Fig. 4 die Empfindlichkeitskurve für gleiche Energie pro Einheit des Wellenlängengebietes wieder. Unabhängig davon, welche Eichungskurve benutzt wird, folgt hieraus, daß die Empfindlichkeit für λ 3274 nicht mehr als 2,3% größer ist als für λ 3248. Wegen der „ν^4-Korrektion", die bei Intensitätsmessungen angebracht werden muß, berechnet sich aus der Summenregel ein zu erwartendes Intensitätsverhältnis von 2,06 : 1 für die beiden Linien λ 3248 und λ 3274. Mit Rücksicht auf beide Korrektionen sollten sich die Galvanometerausschläge wie 2,01 : 1 verhalten, wenn die Summenregel für diese beiden Linien gültig bleibt und keine Störung durch Selbstabsorption vorhanden ist. In der Tat zeigt Fig. 5, daß die Summenregel mit erheblicher Genauigkeit erfüllt ist. Messungen bei einer Bogenstromstärke von 2,0, 3,0, 4,0 und 6,0 Amp. führten zum gleichen Ergebnis. Es scheint daher erwiesen, daß im *normalen Bogen* die Summenregel für die Kupferdubletten erfüllt ist, wie aus Fig. 5 für eine Stromstärke von 3,0 Amp. mit erheblicher Genauigkeit erhellt.

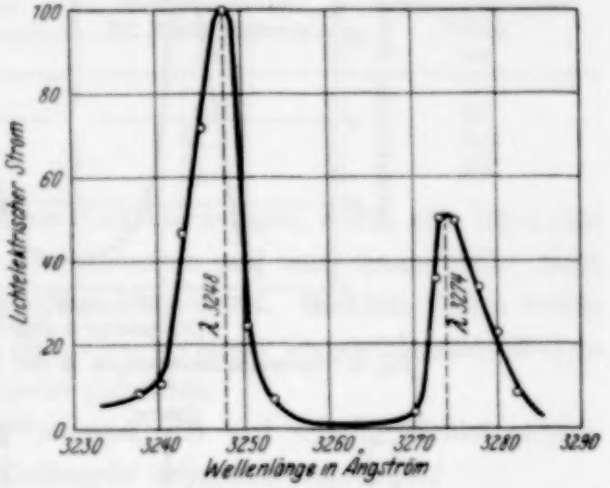


Fig. 5.
Intensitätsmessungen im normalen Kupferbogen bei einer Stromstärke von 3,0 Amp.

Es wurden auch einige Versuche gemacht, das Intensitätsverhältnis der Linien in der Zischform* des Bogens zu messen.

Die Kurve der Fig. 6 zeigt den Galvanometerausschlag als Funktion der Wellenlänge für diesen Fall. Daraus ergibt sich ein Intensitätsverhältnis von 1,05 : 1. Die Differenz in den beiden Fällen ist wahrscheinlich auf Selbstabsorption in der äußeren „Aureole" der Zischform zurückzuführen. Die Anregungsverhältnisse im Falle der Zischform sind so grundverschieden von denjenigen im normalen Bogen, daß ohne genaue Messungen unmittelbar einleuchtet, daß die grünen Linien in der Zischform sehr viel stärker sind. Es ist deshalb klar, daß Intensitätsmessungen im Kupferbogen nur geringe Bedeutung haben können, soweit sie nicht mit einer Meßanordnung erhalten wurden, die eine genügend geringe Trägheit hat, um Gleichgewicht

* A. Hagenbach u. H. Veillon, Phys. ZS. **11**, 833, 1910.

zu erreichen, während der Bogen noch in dem speziellen Zustand verbleibt, auf den sich die Messung beziehen soll.

Weitere Versuche über die Absorption im normalen Bogen. Um die Frage nach der Absorption noch näher zu untersuchen, wurden zwei Kupferbogen, wie in Fig. 7 angedeutet, aufgestellt.

Die optische Anordnung blieb dieselbe wie in Fig. 3, und es wurde die Strahlungsintensität für die drei in Fig. 7a, 7b und 7c gezeigten Fälle

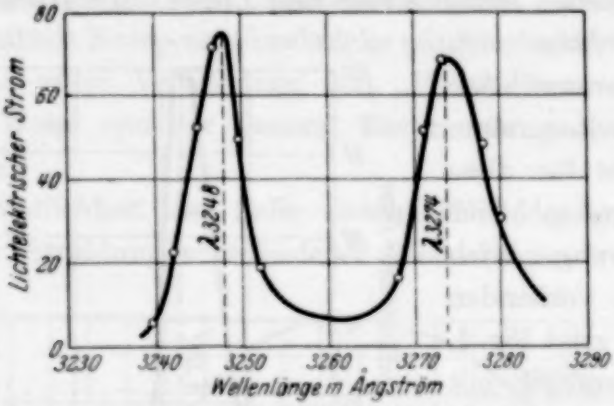


Fig. 6. Intensitätsmessungen in der Zischform des Bogens.

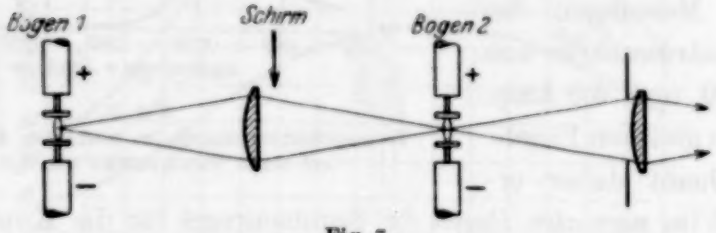


Fig. 7.

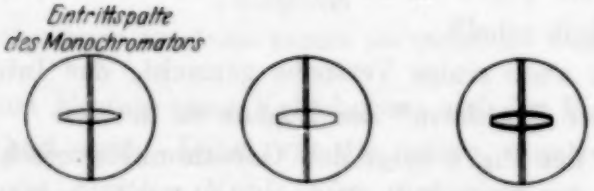


Fig. 7a. Bild des ersten Bogens.

Fig. 7b. Bild des zweiten Bogens.

Fig. 7c. Bild der beiden Bogen.

nacheinander gemessen. Zuerst wurde der lichtelektrische Strom beim Beleuchten mit der Linie λ 3248 des ersten Bogens bestimmt [Kupfer (+), Kupfer (—) 3,0 Amp., 6,0 mm Bogenlänge]. Sodann wurde die Strahlung des ersten Bogens abgeschirmt und die Strahlung des zweiten Bogens gemessen [Kupfer (+), Kupfer (—) 4,0 Amp., 6,0 mm Bogenlänge]. Schließlich wurde die Intensität bestimmt bei gleichzeitiger Bestrahlung mit beiden Bogen, wobei außerdem darauf geachtet wurde, daß die Strahlung des

ersten Bogens auf dem Wege zum Eintrittsspalt des Monochromators den zweiten Bogen durchsetzen mußte. Dieser Versuch wurde vielmals wiederholt, da es oft Schwierigkeit bot, Messungen zu bekommen, für welche beide Bogen die Normalform zeigten und außerdem auf den Eintrittsspalt gut fokussiert blieben.

Die untenstehende Tabelle stellt die Mittelwerte aus je zehn Messungen für die drei verschiedenen Fälle zusammen. Hieraus ergibt sich, daß die Absorption im zweiten Bogen sicherlich weniger als 5% beträgt.

Bogen	Galvanometerausschlag cm	Mittlerer Fehler der Einzelmessung cm	Wahrscheinlicher Fehler cm
1	6,0	0,7	0,2
2	12,0	1,4	0,4
1 + 2	18,6	1,7	0,6

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen wurde die Intensität einiger früher studierten Linien neu gemessen und auch einige bisher nicht untersuchte Linien in derselben Hinsicht geprüft. In allen Fällen wurde eine gute Übereinstimmung mit dem vom Verfasser vorgeschlagenen Mechanismus des normalen Kupferbogens gefunden.

Schließlich möchte ich für jemand, der auf diesem Gebiet experimentieren will, die folgenden Maßregeln dringend empfehlen:

1. Die zu untersuchende Strahlung muß einer dünnen Scheibe des Bogens entstammen, welche in der Mitte zwischen beiden Elektroden und senkrecht zur Bogenachse gelegen ist. Nur in dieser Weise kann die Strahlung pro Volumeneinheit bestimmt werden.

2. Der Strahlungsmesser muß eine über die ganze vom Licht getroffene Fläche konstante Empfindlichkeit zeigen, um die totale Strahlungsenergie richtig integrieren zu können, und damit Störungen durch die Schwankungen der Bildgröße bei veränderlicher Stromstärke im Bogen nicht eintreten.

3. Damit die Messungen während der kurzen Verweilzeit des Bogens im normalen Zustand ausgeführt werden können, muß die Meßanordnung eine entsprechend geringe Trägheit besitzen.

4. Die Elektroden müssen sauber sein und sollten einen großen Durchmesser haben. Der eigentlichen Untersuchung sollte ein Studium der verschiedenen möglichen Bogentypen vorangehen, damit man nachher mit Sicherheit die Normalform erkennt und keine Verwechslungen mit anderen Bogenformen zu befürchten hat.

Für wertvolle Hilfe möchte ich schließlich meinem Kollegen Dr. Erik Rudberg herzlich danken.

Die Theorien von G. Hertz über die Bewegungen langsamer Elektronen in Gasen.

Von **V. A. Bailey** in Sydney.

(Eingegangen am 10. Februar 1931.)

1. Wichtigkeit einer Theorie über die Bewegung langsamer Elektronen in Gasen. 2. Die erste Theorie von Hertz. 3. Die zweite Theorie von Hertz. 4. Kritik der Hertzschen Theorie. 5. Die Theorie von Townsend. 6. Kritik einer auf die Hertzsche Theorie gestützten Beweisführung von Franck und Jordan.

1. In ihrem Buch* „Anregung von Quantensprüngen durch Stöße" nehmen Franck und Jordan auf eine Theorie von G. Hertz Bezug, die er in den Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917 (A) entwickelt hat, und widmen einen beträchtlichen Teil ihres ersten Kapitels der neuesten Theorie von Hertz über die Bewegung langsamer Elektronen in Gasen, die er in der ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925 (B) und in der Phys. ZS. **26**, 868, 1925 (C) veröffentlicht hat. Wir bezeichnen im folgenden diese Veröffentlichungen kurz mit den in Klammern beigefügten großen Buchstaben.

Franck und Jordan scheinen besonders deswegen auf diese Arbeit großen Wert zu legen, weil sie sie für den Nachweis benutzen, daß Stöße zwischen langsamen Elektronen und Heliumatomen die Gesetze des elastischen Stoßes befolgen.

Da eine Kenntnis der Elektronenbewegung in Gasen in der Theorie der elektrischen Entladungen, der Ausbreitung elektrischer Wellen rund um die Erde und in anderen Gebieten der Physik wichtig ist, wollen wir die Hertzsche Theorie einmal näher betrachten.

2. In der Arbeit (A) untersucht Hertz die Energie E (in Volt) von Elektronen, die sich durch ein Gas in einem elektrischen Felde von der Feldstärke X hindurchbewegen. Bei dieser Untersuchung nimmt er an, daß die mittlere freie Weglänge l und der Bruch λ der Eigenenergie, die ein Elektron bei einem Zusammenstoß verliert, beide konstant sind und daß alle Elektronen an irgendeinem Punkte dieselbe Energie haben.

Für E leitet er einen Ausdruck ab, der sich in folgender kürzerer Form schreiben läßt:

$$E = E_1 \mathfrak{T}\mathfrak{g} \frac{x}{a}, \tag{1}$$

* Berlin, Verlag Springer, 1926.

worin x den vom Elektron in der Richtung von X zurückgelegten Weg bedeutet, $a = \frac{l}{\sqrt{2\lambda}}$ und $E_1 = Xa$, und er schließt, daß E gegen den Grenzwert E_1 strebt, wenn x unbegrenzt wächst.

Diese Formel wird auch auf gewisse experimentelle Beobachtungen angewandt, die Franck und Hertz früher an Helium gemacht haben, und der Wert von λ ergibt sich daraus zu $2{,}7 \cdot 10^{-4}$. Aus dem Vergleich dieser Zahl mit einem Werte $2{,}9 \cdot 10^{-4}$, den er für den Stoß zwischen elastischen Kugeln ableitet, deren Massen denen eines Elektrons und eines Heliumatoms gleichen, schließt Hertz, daß die in dem Experiment auftretenden Stöße elastisch sind.

Auf diese Untersuchungen und Schlußfolgerungen haben mehrfach Physiker Bezug genommen.

In der Einleitung zu seiner Arbeit (B) aber sagt Hertz mit Bezug auf seine frühere Arbeit (A): „Bei der Ableitung dieser Formeln ist die Diffusion vernachlässigt worden in der Annahme, daß schon für hinreichend kleine Werte der Feldstärke die Ortsveränderung eines Elektrons infolge von Diffusion gegen seine Bewegung unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zu vernachlässigen sei. Die Berechtigung dieser Annahme ist mir neuerdings zweifelhaft erschienen. Es war daher nötig, die Diffusion von Elektronen im elektrischen Felde allgemein zu behandeln."

Er schließt nun in (B) folgendermaßen: „Als Ergebnis dieser Betrachtungen können wir aussprechen, daß die Bewegung von Elektronen in einem Gase bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes in jedem Falle als Diffusionsproblem behandelt werden muß. Insbesondere ist die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher ein Elektron im Felde wandert, nicht eindeutig durch die Feldstärke, die Geschwindigkeit und die mittlere Weglänge der Elektronen bestimmt." In einer Fußnote auf S. 305 äußert er auch seinen sehr erheblichen Zweifel daran, ob überhaupt so etwas wie eine „Endgeschwindigkeit" existiert. Diese Gesichtspunkte hat Hertz in seiner Arbeit (C) wiederholt.

Man kann also demnach annehmen, daß Hertz im Jahre 1925 seine erste Theorie aus dem Jahre 1917 aufgegeben hat und damit auch seine Gleichung, die wir hier als Gleichung (1) angeführt haben, und die Begründung, die er damals gegeben hat, um zu zeigen, daß Stöße zwischen Elektronen und Heliumatomen elastisch sind.

3. Die zweite Theorie von Hertz, die er in der Arbeit (B) gegeben hat, läßt sich in folgender Weise kurz zusammenfassen:

Unter anderen macht er diese vier Annahmen:

1. Bei Zusammenstößen verlieren die Elektronen keinerlei Energie.
2. Alle Bewegungsrichtungen von Elektronen nach einem Stoß sind gleich wahrscheinlich.
3. An einer bestimmten Stelle haben alle Elektronen die gleiche Energie.
4. Die mittlere freie Weglänge ist konstant.

Aus der Annahme 1 folgert er:

$$\gamma dx = v dv, \tag{2}$$

worin $\gamma = \frac{Xe}{m}$, m die Masse und v die Geschwindigkeit eines Elektrons sind.

Unter Benutzung dieses Ergebnisses und der übrigen Annahmen gelangt er zu folgendem Ausdruck für die Anzahl N der in der Sekunde durch eine zur x-Achse senkrechte Einheitsfläche hindurchströmenden Elektronen:

$$N = \frac{1}{3}\frac{n\gamma l}{v} - \frac{v l}{3}\frac{dn}{dx}, \tag{3}$$

worin n die Dichte der Elektronen bedeutet.

Mit Hilfe dieser Gleichung und der Gleichung (2) gelangt er zu einer Abschätzung der Anzahl von Zusammenstößen, die ein Elektron durchschnittlich auf einer gegebenen Wegstrecke erleidet.

In seiner Arbeit (C) sucht Hertz Gleichung (3) dadurch an der Erfahrung zu prüfen, daß er sie auf folgende Versuche anwendet: In der Mitte zwischen zwei Platten in einem Gase befindet sich eine Elektronenquelle, und es wird angenommen, daß die ausgesandten Elektronen alle die gleiche Energie haben, nämlich 5 Volt. Die Potentiale V_1 und V_2 der beiden Platten sind stets derart, daß das Feld zwischen ihnen homogen ist. Es wird nun der Bruch i_1/i_2 der Ströme zu den beiden Platten hin für verschiedene Werte $V_2 - V_1$ in Neon bei 1,5 mm Druck und in Argon bei 1 mm bestimmt, und die Ergebnisse werden zu Kurven zusammengefaßt. Auch eine aus (3) abgeleitete theoretische Kurve und eine auf Vakuum bezügliche experimentelle Kurve sind zum Vergleich beigefügt.

Die Übereinstimmung der experimentellen Kurven für Neon und Argon und der theoretischen Kurve ist nicht gut, und so sieht sich Hertz gezwungen, die Annahmen 1 und 4 für diesen Mangel verantwortlich zu machen.

Man kann daher nicht behaupten, daß diese Versuche irgendein neues Licht auf die Sache werfen oder überhaupt für *irgendeinen* Zweck nützlich sind.

4. Trotzdem setzt Hertz seine zweite Theorie an die Stelle seiner ersten, und er ist so sehr von ihr überzeugt, daß er Gleichung (1) zugunsten von Gleichung (2) aufgibt, obwohl doch (1) offenbar der Wahrheit näher kommt.

Man sieht auch leicht, daß diese Gleichung (3) einfach die Form ist, die Maxwells Diffusionsgleichung* annimmt, wenn man Hertz' irrtümliche Annahme 1 hinzunimmt.

Wendet man Maxwells Gleichung auf Elektronen an, so ergibt sich

$$A(nu) = Xen - \frac{dp}{dx}, \tag{4}$$

worin p den Partialdruck der Elektronen und (nu) die Anzahl der durch eine zur x-Achse senkrechte Einheitsfläche hindurchströmenden Elektronen bedeuten.

Ersetzt man in dieser Gleichung p durch $nmv^2/3$, so geht sie über in

$$(nu) = Un - \frac{2}{3} nl \frac{dv}{dx} - \frac{1}{3} lv \frac{dn}{dx}, \tag{5}$$

worin

$$U = \frac{Xel}{mv} = \frac{\gamma l}{v}.$$

Hertz' Annahme 1 führt zu Gleichung (2), und benutzt man (2), um dv/dx aus (5) zu eliminieren, so geht (5) in die von Hertz aufgestellte Gleichung (3) über.

Es zeigt sich also, daß die Eigenheit der Gleichung (3) von Hertz nur in der Einführung einer irrtümlichen Annahme in die allgemeine Maxwellsche Theorie besteht.

Hertz erwähnt mit keinem Wort die Arbeit anderer Physiker über die Diffusion von Elektronen in Gasen, obwohl doch einige dieser Arbeiten viele Jahre vor der Zeit veröffentlicht worden sind, zu der er anfing, sich mit dem Gegenstand zu beschäftigen.

Deswegen darf hier erwähnt werden, daß es im Jahre 1925 der Mehrzahl der Physiker bekannt gewesen ist, daß J. S. Townsend schon vor langer Zeit gezeigt hatte, daß die Diffusion von Elektronen in Gasen eine sehr wichtige Erscheinung sei und daß er aus der Untersuchung dieser Erscheinung zu wichtigen Schlüssen über die Zusammenstöße zwischen Elektronen und Molekülen gekommen war.

---

* J. C. Maxwell, Phil. Trans. 1867, S. 73.

Diese Arbeiten sind von 1908 an fortlaufend in den Proceedings of the Royal Society und im Philosophical Magazine veröffentlicht worden*. Auch mehrere bekannte deutsche Veröffentlichungen haben diese Versuche vor dem Jahre 1925 beschrieben oder auf sie Bezug genommen, wie z. B. Marx' Handb. d. Radiologie **1**, Kap. 5, 1920.

Möglicherweise ist Hertz mit der Literatur des Gegenstandes nicht vertraut**.

5. Da die Theorie von Hertz nicht befriedigt, wollen wir jetzt die von Townsend prüfen.

Townsends Theorie beruht auf der Maxwellschen Gleichung (4), die Maxwell aufgestellt hat, ohne irgendwelche Annahme über freie Weglängen oder Zusammenstöße zu machen. Diese Theorie hat es hauptsächlich mit dem stationären Endzustand zu tun, den ein Elektronenstrom erreicht, wenn die mittlere Energie E der Elektronen konstant ist, denn *nur, wenn E konstant ist*, kann die Diffusionstheorie aus Versuchen Ergebnisse ableiten, die von allen Annahmen über die mittlere freie Weglänge l und die Energie λE, die bei einem Stoß verlorengeht, unabhängig sind. Einen einfachen Beweis für diese Behauptung findet der Leser im Anhang. Dort wird auch gezeigt, daß, wenn die mittlere Energie E konstant ist, die Verteilung der Elektronendichte n durch

$$\nabla^2 n = \frac{3X}{2E}\frac{\partial n}{\partial x}$$

gegeben wird, worin nunmehr $3X/2E$ eine Konstante ist.

Die Gleichung kann nun auf die Versuchsergebnisse über die seitliche Diffusion eines Elektronenstromes angewandt werden, und auf diese Weise kann der Wert von E bestimmt werden.

Es läßt sich experimentell leicht zeigen, daß die mittlere Energie E wirklich innerhalb des Gebietes, in dem die Elektronenbewegung untersucht worden ist, konstant ist. Dazu ist nur nötig, die beiden Werte von E miteinander zu vergleichen, die man bei verschiedenem Gasdruck, aber bei gleichem Verhältnis X/p der elektrischen Kraft zum Gasdruck erhält. Sind diese Werte gleich, so ist E eine Konstante.

Die Geschwindigkeit U in der Richtung der elektrischen Kraft kann auch bestimmt werden, indem man den Strom durch ein bekanntes magnetisches Feld um einen bekannten Winkel ablenkt.

* Z. B. Proc. Roy. Soc. London (A) **81**, 464, 1908; **88**, 336, 1913; Phil. Mag. **42**, 873, 1921; **43**, 593, 1922; **44**, 1033, 1922; **46**, 657, 1923 und mehrere andere.

** Auch H. Bartels (ZS. f. Phys. **55**, 507, 1929) scheint Townsends Arbeit nicht zu kennen.

Aus den auf diese Weise experimentell gewonnenen Werten von E und U läßt sich die mittlere freie Weglänge l und der mittlere Energieverlust λE bei einem Zusammenstoß leicht ableiten. Auch der Elastizitätskoeffizient* läßt sich aus diesen Bestimmungen gewinnen.

Eine genaue Prüfung des Verfahrens von Townsend zeigt also, daß er von keiner der vier Annahmen Gebrauch macht, die Hertz in seiner Theorie benötigt.

Townsends Theorie sagt voraus, daß für ein bestimmtes Gas E und U Funktionen des Bruches X/p allein sind; die Versuche an zahlreichen Gasen und unter sehr verschiedenen Bedingungen bestätigen diese quantitative Voraussage sehr gut.

Auf der anderen Seite gibt es keine Experimente, die als ein quantitativer Beweis für die Hertzsche Theorie der Elektronendiffusion gelten können oder seiner Meinung**, daß es keinen Grenzwert der Energie gäbe (d. h. keine „Endgeschwindigkeit").

6. Merkwürdigerweise wählen nun Franck und Jordan in ihrem Buch „Anregung von Quantensprüngen durch Stöße" die Arbeit von Hertz, um die Bewegung langsamer Elektronen in Gasen zu erklären. Diese Theorie paßt offenbar besser zu den übrigen Teilen des Buches, wie sich aus dem folgenden Satz erkennen läßt: „Auf sehr indirekte Weise haben Townsend und Bailey aus ihren Experimenten über seitliche Diffusion von Elektronen im elektrischen Felde Wirkungsquerschnitte berechnet. Die Ergebnisse stimmen nur zum Teil mit den nach den bisher genannten Methoden gewonnenen überein. Theorie und Experimente eignen sich nach dem in der Einleitung Gesagten nicht zur Besprechung im Rahmen dieses Buches" (S. 27 und 28).

Für die Entwicklung ihrer Theorien halten sie es für notwendig nachzuweisen, daß die Zusammenstöße von langsamen Elektronen mit Heliumatomen von der Art der Zusammenstöße zwischen vollkommen elastischen Kugeln sind, und sie führen diesen Nachweis mit solchen Gründen, wie sie sich aus Hertz' Arbeit gewinnen lassen. Sie verwerfen sein erstes Verfahren (von 1917) zur Bestimmung von λ in Helium und wenden Hertz' Theorie von 1925 auf gewisse Versuchsergebnisse von Benade und Compton an. Sie finden, daß λ zwischen $3 \cdot 10^{-4}$ und $8 \cdot 10^{-4}$ liegt. Sie kennzeichnen aber sofort den Wert dieser Schätzung, indem sie auf

---

* F. B. Pidduck, Proc. Roy. Soc. London (A) **88**, 296, 1913.
** Siehe § 2.

mehrere Fehlerquellen in ihren Annahmen* hinweisen und schließen: „Man kann daher im besten Falle nur eine Übereinstimmung der Größenordnung zwischen den aus (24) mit den empirischen Daten errechneten Werten k** und dem theoretischen $k = 2{,}9 \cdot 10^{-4}$ erwarten."

Diese Bemühungen stehen in einem merkwürdigen Gegensatz zu den Beweisen, die die Experimente am Helium liefern, die Townsend und ich selbst im Jahre 1923 veröffentlicht haben*** und die in folgender Tabelle zusammengestellt sind:

Helium.

E (Volt)	0,066	0,08	0,14	0,42	2,0	3,0
$\lambda \cdot 10^4$	1,3	1,6	2,3	2,5	2,4	2,6
$\lambda_t \cdot 10^4$	1,2	1,5	2,0	2,5	2,7	2,7

In der unteren Reihe stehen die theoretischen Werte λ_t zum Vergleich. Wegen der Wärmebewegung der Heliumatome ist der Wert für λ_t nicht $2\,m/M$, wie Franck, Hertz und Jordan annehmen, sondern****

$$\lambda_t = \frac{2\,m}{M}\left(1 - \frac{E_0}{E}\right),$$

worin m und M die Massen eines Elektrons und eines Heliumatoms sind und E_0 die mittlere Energie der Wärmebewegung eines Heliumatoms bei 15° C ist; $E_0 = {}^1/_{27}$ Volt.

Der experimentelle Fehler der λ-Werte beträgt etwa 10%. Die Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Wert ist also über ein weites Gebiet der Elektronenenergien deutlich, und daraus läßt sich also schließen, daß langsame Elektronen und Heliumatome sich bei ihren Zusammenstößen genau so wie vollkommen elastische Kugeln verhalten.

---

* Die Hauptirrtumsquelle haben sie aber nicht bemerkt, die in der Annahme liegt, daß alle Elektronen, die dieselbe Strecke in der Richtung der elektrischen Kraft zurücklegen, denselben Energiebetrag bei Zusammenstößen verlieren. Vgl. die Bemerkungen von Townsend in Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 519–522, 1928 und in Phil. Mag. **61**, 1150, Juni 1930.

** k ist dieselbe Größe, die hier mit λ bezeichnet wird.

*** J. S. Townsend u. V. A. Bailey, Phil. Mag. **46**, 657, 1923. Vgl. auch J. S. Townsends Rede zur Jahrhundertfeier des Franklininstituts, September 1924.

**** F. B. Pidduck, Proc. Roy. Soc. London (A) **88**, 296, 1913; Proc. Lond. Math. Soc. **15**, 89, 1915; vgl. auch J. S. Townsend, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 517, 1928.

Zusammenfassung.

Die Hertzschen Untersuchungen über die Diffusion von Elektronen in Gasen sind geprüft worden und es hat sich gezeigt:

1. Seine Diffusionsgleichung ist nur die spezielle Form, die die Maxwellsche Gleichung für die Diffusion eines Gases annimmt, wenn man die nicht zutreffende Annahme hinzunimmt, daß die Elektronen beim Zusammenstoß mit Molekülen keine Energie verlieren.

2. Hertz scheint die beträchtliche und im allgemeinen wohlbekannte Arbeit von J. S. Townsend und seinen Mitarbeitern über die Diffusion in Gasen nicht gekannt zu haben, die im Jahre 1908 begonnen wurde und heute noch fortgesetzt wird.

3. Die von Hertz in die Theorie der Diffusion eingeführten neuen Annahmen treffen nicht zu.

Zum Schluß ist gezeigt worden, daß die Gründe, die Franck und Jordan in ihrem Buch der Hertzschen Theorie entnehmen, um zu zeigen, daß langsame Elektronen und Heliumatome sich beim Zusammenstoß wie elastische Kugeln verhalten, kaum auch nur von qualitativer Bedeutung sind, und darauf hingewiesen, daß sie die Ergebnisse der Arbeiten von Townsend und Bailey nicht anführen, in denen der einzige bekannte, auch quantitativ befriedigende Beweis dafür erbracht wird, daß sich langsame Elektronen und Heliumatome beim Zusammenstoß wie völlig elastische Kugeln verhalten.

Anhang.

Setzt man in Gleichung (4) $n = \frac{3p}{2Ee}$, $A = \alpha\sqrt{E}$, so wird daraus

$$(nu) = \frac{1}{\alpha\sqrt{E}}\left(\frac{\beta}{E}p - \frac{\partial p}{\partial x}\right), \tag{6}$$

worin

$$\alpha = \frac{\sqrt{2em}}{l} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{3X}{2} = \frac{3E_1}{2a}.$$

Entsprechend ergibt sich für den Fluß in Richtung der y- und z-Achse:

$$(nv) = \frac{1}{\alpha\sqrt{E}}\left(-\frac{\partial p}{\partial y}\right),$$

$$(nw) = \frac{1}{\alpha\sqrt{E}}\left(-\frac{\partial p}{\partial z}\right),$$

Für den stationären Zustand (d. h. wenn $\partial n/\partial t = 0$) heißt die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial (nu)}{\partial x} + \frac{\partial (nv)}{\partial y} + \frac{\partial (nw)}{\partial z} = 0,$$

und daraus wird, wenn man die drei letzten Gleichungen hinzunimmt,

$$\nabla^2 p - \frac{\beta}{E}\frac{\partial p}{\partial x} = \left(\frac{\beta}{E}p - \frac{\partial p}{\partial x}\right)\frac{d}{dx}\log(\alpha\sqrt{E}) + p\frac{d}{dx}\left(\frac{\beta}{E}\right).$$

Hängt E nur von x ab, so muß auch α von x abhängen, und zwar wegen des l-Gliedes in einer unbekannten Weise. Daher läßt sich diese Gleichung für p (oder n) nicht ohne irgendwelche Annahme über l und λ lösen.

Ist andererseits die mittlere Energie E konstant, so sind auch l und λ konstant, die rechte Seite der Gleichung verschwindet und wir erhalten

$$\nabla^2 n = \frac{3X}{2E}\frac{\partial n}{\partial x}.$$

Autorenregister.

Aderhold, Hubert s. Matossi, Frank.

Alexander, E. und Faessler, A. Eine neue lichtstarke Röntgenröhre für Fluorenszenzerregung. S. 260.

Alexandrow, W. Über die Struktur der Feldgleichungen der Materiewellen. S. 696.

— Über die allgemein koordinateninvarianten Gleichungen der Wellenmechanik. (Materie und Gravitation.) S. 813.

Bailey, V. A. Die Theorien von G. Hertz über die Bewegungen langsamer Elektroden in Gasen. S. 834.

Banerji, A. C. s. Saha, M.

Bareiss, Max. Gibt es eine Anodenzerstäubung? S. 585.

Bartels, Hans und Nordstrom, C. H. Die strenge Lösung des Harries-Hertzschen Stoßzahlenproblems und ihre Anwendung auf die zur Untersuchung von Ramaneffekten benutzten Anordnungen. S. 42.

Běhounek, F. Bemerkungen zu der Arbeit von W. Šebesta: Neue Methode der radioaktiven Untersuchung pulverisierter Substanzen. S. 284.

Betz, Hans s. Güntherschulze, A.

Björck, Sigge. Die Frequenzen der charakteristischen Röntgenstrahlung für die Elemente 11 Na bis 17 Cl mit großer Genauigkeit berechnet auf Grund von Vorstellungen, die an die klassische Theorie anknüpfen. S. 133.

Brody, E., Millner, T. und Schmid, R. Die Verschiebung der relativen Konzentration der paramagnetischen ($^2\Pi_{3/2}$-) und diamagnetischen ($^2\Pi_{1/2}$-) Moleküle in Stickoxydgas. S. 395.

Childs, W. H. J. und Mecke, R. Intensitätsmessungen in der atmosphärischen Sauerstoffbande λ 7600. S. 344.

— s. Mecke, R.

Dehlinger, U. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. II. Die Allotropie der reinen Metalle. S. 535.

Druyvesteyn, M. J. und Warmoltz, N. Photometrie des Neonglimmlichtes. S. 378.

Ehrenberg, W. und Hönl, H. Zur Theorie des elektrischen Kontaktes. S. 289.

Engel, Alfred von. Über die Wechselspannungs-Koronaentladung an oxydierten Kupferelektroden. S. 768.

Faessler, A. s. Alexander, E.

Finkelnburg, W. und Weizel, W. Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum. Der Verlauf seiner Anregungsspannung und seine Deutung. S. 577.

Fock, V. Die inneren Freiheitsgrade des Elektrons. S. 522.

Fridrichson, J. Weitere Untersuchungen über die Resonanzstrahlung des Mangandampfes. S. 550.

Frisch, S. Zur Hyperfeinstruktur in den Spektren von Ca II, Ba II und Tl I. S. 758.

Fromherz, Hans. Optische Beziehung zwischen Alkalihalogenidphosphoren und Komplexsalzlösungen von Blei- und Thallohalogeniden. S. 233.

Fürth, Reinhold. Untersuchungen über Kontaktpotentiale. III. Zur Theorie der Kontaktpotentiale. S. 735.

Ghosh, Krishnapada. Beziehung zwischen Ferromagnetismus und Leitfähigkeit. S. 566.

Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Neue Untersuchungen über die elektrolytische Ventilwirkung. I. Die Oxydschicht des Tantals. S. 145.

— und Keller, F. Die Elektronenablösung durch den Stoß positiver Ionen bei geringen Gasdrucken. II. Ag, Al, K, Na, Hg in H_2, N_2, Hg und Edelgasen. S. 162.

Gupta, Sisirendu. Momenten- und Virialgleichung in der Diracschen Wellenmechanik. S. 573.

Hedfeld, K. Die Bandenspektren der Erdalkalihalogene. S. 610.

Heine, Ulrich. Festigkeitseigenschaften bewässerter Salzkristalle. S. 591.

Heisenberg, W. Notiz zur Arbeit des Herrn N. Tunazima: Zum Ferromagnetismus. S. 720.

Heitler, W. und Rumer, G. Quantentheorie der chemischen Bindung für mehratomige Moleküle. S. 12.

Herzfeld, K. F. Über die Separierbarkeit der Differentialgleichung der Wellenmechanik. S. 325.

Hilsch, R. und Pohl, R. W. Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den elektrischen Nachweis des latenten Bildes. S. 721.

Hippel, A. v. Der Mechanismus des „elektrischen" Durchschlages in festen Isolatoren. II. S. 309.

Hönl, H. s. Ehrenberg, W.

Kahanowicz, Marya u. Orecchioni, P. Über das Absorptionsspektrum der wässerigen Lösungen der gefärbten Ionen Cu, Cr, Co. S. 126.

Keller, F. s. Güntherschulze, A.

Keyston, J. E. s. Schüler, H.

Kikuchi, Seishi. Zur Theorie des Comptoneffektes. S. 803.

Kleeman, R. D. Nach Quantenbedingungen mögliche Energieumwandlungen. S. 286.

Lanczos, Cornel. Zur Intensitätsschwächung der Spektrallinien in hohen elektrischen Feldern. S. 204.

Leiss, Carl. Über einen neuen Vakuum-Doppelmonochromator für das Gebiet von ungefähr 0,160 bzw. 0,130 μ bis ins Ultrarot. S. 559.

Ludloff, H. Zur Frage der Nullpunktsentropie des festen Körpers vom Standpunkt der Quantenstatistik. I. Diskussion des experimentellen Materials über die Nullpunktsentropie. S. 433.

— — II. Die Formeln für die Entropie des festen Körpers in der Fermistatistik. S. 446.

— — III. Zur prinzipiellen Frage der Mehrfachheit des untersten Energiezustandes. S. 460.

Mahanti, P. C. Die Bandenspektren von Zinnoxyd. Teil I. Die Schwingungsanalyse der Blau-Violett-Banden. S. 114.

Mathes, Elisabeth von. Zeemaneffekt an Silicium und den Bandenspektren der Erdalkalifluoride. S. 493.

Matossi, Frank u. Aderhold, Hubert. Der Ramaneffekt einiger Schwefelverbindungen. S. 683.

Matthäi, Rudolf. Einfluß der Wärmevergangenheit auf die ultramikroskopische Solbildung in Salzkristallen. S. 85.

Mecke, R. und Childs, W. H. J. Das Atomgewicht des Sauerstoffes. (Mischungsverhältnis der drei Sauerstoffisotopen.) S. 362.

— s. Childs, W. H. J.

Meidinger, Walter. Messungen im Bogenspektrum des Rheniums. S. 331.

Millner, T. s. Brody, E.

Mönch, G. Prüfung zweier Verfahren zur Bestimmung von Kontaktspannungen an Halbleitern. S. 244.

Mrozowski, S. Bemerkungen über die Lebensdauer angeregter Atome und die Hyperfeinstruktur des Quecksilberbogenspektrums. S. 278.

Neufeldt, H. Struktur von Absorptionskanten leichter Elemente gemessen mit dem Elektronenzählrohr. S. 659.

Ney, Marja Janina. Über den Einfluß der Temperatur auf das Ramanspektrum des Quarzes. S. 554.

Nordstrom, C. H. s. Bartels, Hans.

Nottingham, W. B. Intensitätsmessungen im Kupferbogen. (Erwiderung zur gleichnamigen Bemerkung der Herren L. S. Ornstein und D. Vermeulen.) S. 824.

Orecchioni, P. s. Kahanowicz, Marya.
Ornstein, L. S. und Rekveld, J. Übergangswahrscheinlichkeit im Ramaneffekt. S. 257.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R.
Przibram, Karl. Verfärbung und Lumineszenz durch Becquerelstrahlen. III. S. 403.
Quittner, Franz. Leitfähigkeitsmessungen an verformten und getemperten Steinsalzkristallen. S. 796.
Rekveld, J. Über die Frequenzabhängigkeit der Ramanschen Streustrahlung. S. 543.
— s. Ornstein, L. S.
Rossi, Bruno. Über den Ursprung der durchdringenden Korpuskularstrahlung der Atmosphäre. S. 64.
Ruark, Arthur Edward. Über die Unbestimmtheitsrelationen der Quantentheorie. S. 274.
Rumer, G. s. Heitler, W.
Saha, M. und Banerji, A. C. Über die Verteilung der Intensität unter die Feinstrukturkomponenten der Serienlinien des Wasserstoffs und des ionisierten Heliums nach der Diracschen Elektronentheorie. S. 704.
Sambursky, S. Über die Intensitätsverhältnisse der durch innere elektrische Felder erzwungenen Mehrfachübergänge. S. 774.
Schaefer, Clemens. Achromatische Interferenzstreifen und Gruppengeschwindigkeit. S. 764.
— Zur Kristallstruktur der Nitrate. S. 766.
Schmid, R. s. Brody, E.
Schmidt, Harry. Biegung der frei aufliegenden Rechteckplatte mit statischer, rechteckig berandeter Lastverteilung. S. 423.
Schubin, S. s. Tamm, Ig.
Schüler, H. und Keyston, J. E. Über Beziehungen zwischen Mengenverhältnissen der Isotopen und zwischen Kernmomenten bei einigen Elementen. S. 174.
Sen, N. R. Gleichungen der Elektronentheorie und die Diracsche Wellengleichung. S. 267.
Siebertz, Karl. Über die Struktur der Anregungsfunktion von Quecksilberlinien. S. 505.
Stahel, E. Über die Zahl und die innere Absorption der Gammastrahlen des RaD. S. 1.
Strutt, M. J. O. Die Permeabilität von Eisen, Nickel und Kobalt zwischen 10^6 und 10^7 Hertz. S. 632.
Tamm, Ig. und Schubin, S. Zur Theorie des Photoeffektes an Metallen. S. 97.
Trumpy, B. Ramaneffekt und Konstitution der Moleküle. IV. S. 675.
Turner, L. A. Beitrag zur Bestimmung von Dissoziationsarbeiten aus Prädissoziationsspektren. S. 178.
Vegard, L. Die Struktur von festem N_2O_4 bei der Temperatur von flüssiger Luft. S. 184.
Warmoltz, N. s. Druyvesteyn, M. J.
Weiler, J. Die Intensitätsverteilung in den Rayleighlinien organischer Flüssigkeiten. S. 782.
Weizel, W. s. Finkelnburg, W.